

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Направление подготовки: *Химия*

Образовательная программа: *Химия*

Кафедра коллоидной химии

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

Получение и электрохимические свойства пленок Ленгмюра-Блоджетт,
содержащих наноразмерные частицы гексацианоферрата кобальта

Студент 4 курса

Степашкин Никита Андреевич

Бакалавриат

Научный руководитель:

доцент, к.х.н. Иванов Никита Сергеевич

Санкт-Петербург
2017 г.

Содержание

Введение	4
Литературный обзор	6
Метод Ленгмюра-Блоджетт	6
Наночастицы в монослоях	14
Структура и свойства гексацианоферратов металлов	16
Экспериментальная часть	18
Реактивы.....	18
Калибровка установки Ленгмюра	18
Общие методики эксперимента	19
Результаты и их обсуждение	26
Определение размеров частиц методом лазерной дифракции.	26
Рентгенофазовый анализ	27
Фотометрическое исследование устойчивости дисперсии наночастиц	28
Исследование изотерм сжатия монослоев октадециламина.....	29
Исследование морфологии поверхности подложек с перенесенными монослоями октадециламина	31

Циклическая вольтамперометрия.....	35
Потенциометрические измерения	36
Выводы	40
Список литературы.....	42
Приложение	46

Введение

В последние годы широкое внимание исследователей привлекают такие неординарные молекулярные системы как пленки Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ). ПЛБ представляют собой регулярные мультимолекулярные структуры (ММС), получаемые последовательным переносом нерастворимых мономолекулярных слоев поверхностно-активных веществ (ПАВ) с поверхности водного раствора (субфазы) на твердую подложку. Уникальная возможность варьировать составы и свойства таких мультиструктур на молекулярном уровне, то есть в пределах одного монослоя, обусловила широкую применимость их в различных областях науки и техники.

ПЛБ имеют четко упорядоченную структуру и свойства, которые определяются составом ПАВ и водной подложки. Благодаря методу Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) можно получить пленки, имеющие толщину в несколько молекулярных слоев, с желаемыми свойствами. Сформированные таким образом структуры уже нашли широкое практическое применение в современной технике. В качестве примера можно привести использование ПЛБ в виде элементов микро- и оптоэлектроники, при создании химических сенсоров, фото- и электронорезистов высокого разрешения и т.п. Весьма перспективна задача применения ПЛБ в качестве тонких диэлектрических прослоек в системе «металл – диэлектрик – полупроводник» в случае использования в качестве полупроводника некоторых современных материалов, не выдерживающих высокотемпературной обработки. Характерно, что в отличие от ряда других методов формирования диэлектрического слоя, нанесение ПЛБ не меняет свойств подложки.

Для фундаментальной науки наиболее важной особенностью ПЛБ является возможность изучения различных межмолекулярных взаимодействий в условиях, когда и расстояние между молекулами и их взаимное расположение строго фиксированы. Это представляет особый интерес для физики тонких пленок, исследования молекулярных взаимодействий в одном молекулярном слое и т.д. Сюда же относится и возможность модифицирования твердой поверхности регулярными мультислоями ПЛБ.

На основе ПЛБ из солей жирных кислот с длинной цепью ($C_{16} - C_{30}$) были разработаны анализаторы спектра рентгеновского излучения, существенно расширившие возможности приборостроения в области рентгеноспектрального анализа легких элементов.

Гексацианоферраты металлов – класс неорганических соединений, обладающих уникальными химическими и физическими свойствами, а именно ионной и электронной проводимостью, ионообменной способностью, электролитической активностью, фотомагнетизмом и др. На основе гексацианоферратов разработаны химические и биологические датчики. В основном это электроды I рода, на которые тонким слоем (пленкой) наносятся малорастворимые гексацианоферраты. ПЛБ на основе гексацианоферратов металлов, имеющие толщину в несколько молекулярных слоёв с четко упорядоченной структурой, обладают ионообменными свойствами [1], но, по сравнению с композитными мембранами, в электродах на основе ПЛБ время отклика значительно меньше.

Литературный обзор

Метод Ленгмюра-Блоджетт

Исследования физико-химических свойств гибридных материалов, полученных в результате взаимодействия различных неорганических и органических компонентов, приобретают всё большую популярность. Такие материалы могут быть получены путем интеркаляционного и (или) темплатного синтеза, золь-гель процесса, кристаллизации, самоорганизации или методом ЛБ. Последний позволяет легко организовывать ионы органических амфифильных молекул и их агрегаты в регулярные структуры.

Метод ЛБ представляет собой элегантный и эффективный способ получения монослоев и ультратонких пленок на границе раздела воздух-вода посредством точного контроля плотности упаковки и ориентации молекул [2-4]. Взаимодействие между нерастворимыми монослоями ПАВ и поливалентными ионами, растворенными в субфазе, получили большой интерес, потому что они имеют большое значение в производстве высококачественных ПЛБ с потенциальным применением в тонкопленочной технологии [5]. Когда ионы присутствуют в субфазе, ПАВ монослоя обычно становится более упорядоченным [6] и легче переносится на твердую подложку [7,8].

Путём переноса монослоя на твёрдую подложку можно точно контролировать его толщину и однородность [9-11]. Так как плёнки на поверхности жидкости не имеют так много применений, как пленки на поверхности твердых тел, пленки Ленгмюра часто переносят на твердые подложки путем погружения твердого субстрата через плавающие пленки вертикально (метод Ленгмюра-Блоджетт) или горизонтально (метод Ленгмюра-Шеффера), рис. 1-I) и 1-II), соответственно.

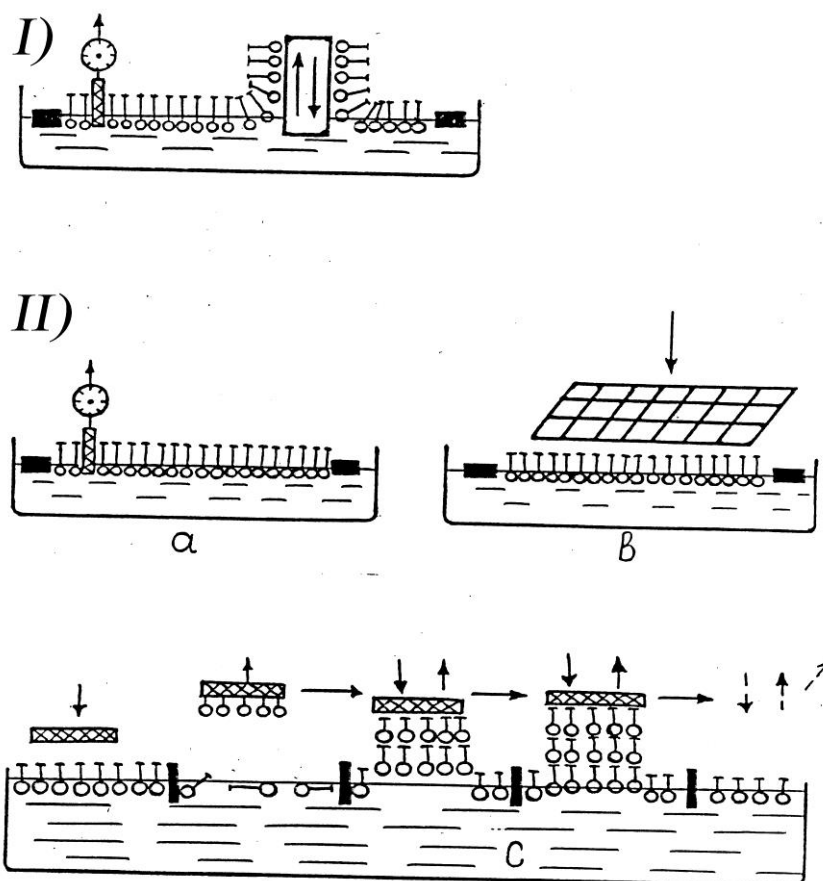


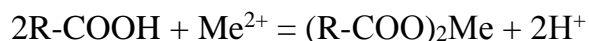
Рисунок 1. I) Образование монослоя по методу Ленгмюра-Блоджетт
II) Образование монослоя по методу Ленгмюра-Шеффера

Перенос монослоев на твердые подложки позволяет изготавливать ультратонкие пленки с заданными параметрами [12-14]. Эти системы интересны как с фундаментальной точки зрения [15], так и с точки зрения технологических применений [16,17].

Среди многочисленных методов сборки слоя на проводящей подложке, техника ЛБ выигрывает из-за своей простоты, низкой стоимости и уникальной способности контролировать структуру пленок с помощью механических сил на границе раздела вода-воздух. Применение метода ЛБ создает новые возможности для построения микроэлектронных устройств [18].

Суть метода заключается в следующем. Для получения монослоя поверхностно-активное вещество растворяется в легколетучем растворителе

(например, в гексане) и по каплям наносится на поверхность специально очищенной бидистиллированной воды. Раствор растекается по поверхности, а растворитель улетучивается. Оставшееся поверхностно-активное вещество поджимается плавучим барьером до получения сплошной пленки. Момент достижения жидкокристаллического фазового состояния монослоя можно зафиксировать по весам Ленгмюра; после этого осуществляется последовательный перенос на твердую подложку одного монослоя за другим. Для этого необходимо применять механическое устройство, медленно опускающее или поднимающее твердую подложку сквозь поверхность монослоя [19]. По мере последовательного осаждения монослоев на подложку количество вещества на поверхности воды, разумеется, уменьшается, и плавучий барьер необходимо передвигать автоматически, добиваясь постоянства поверхностного давления. Также можно осуществлять нанесение жирной кислоты, растворенной в легколетучем растворителе, на поверхность жидкой фазы, содержащей ионы металлов. После улетучивания растворителя на поверхности образуется нерастворимый монослой, молекулы которого вступают в реакцию двойного обмена, образуя нерастворимую соль:



Формирование мультимолекулярной структуры очень сложный, не всегда однозначно интерпретируемый процесс, причем состояние самого монослоя играет важное, если не основное значение. Поскольку ПЛБ формируют из нерастворимых монослоев, то к таким монослоям, как правило, не применяют термодинамический метод Гиббса из-за трудности измерения концентрации малорастворимого вещества. Основное значение при этом приобретают прямые измерения величин, характеризующих свойства монослоя. К ним относятся исследование зависимостей поверхностного давления, потенциала и вязкости от площади, приходящейся на молекулу ПАВ в монослое, при различном химическом составе монослоев и жидкой субфазы.

Одним из основных методов измерений является метод ЛБ, в основе которого лежит прямое измерение горизонтальной силы (π), действующей на поплавков, отделяющий пленку от чистой поверхности.

Поверхностное давление (π) согласно определению представляет собой разность поверхностных натяжений чистого раствора жидкой субфазы (σ_0) и раствора с нанесенной мономолекулярной пленкой (σ).

$$\pi = \sigma_0 - \sigma = \Delta\sigma$$

Метод Ленгмюра основан на применении горизонтальных пленочных весов, измеряющих непосредственно давление на поплавков, разделяющий поверхность, покрытую пленкой, и свободную от нее. Как правило, этот поплавков подвешен на тонкой проволоке, угол закручивания которой измеряется.

Изотерма сжатия представляет собой график зависимости поверхностного давления от площади. Монослой может находиться в различных состояниях в зависимости от величины двумерного поверхностного давления (π) или площади, приходящейся на одну молекулу.

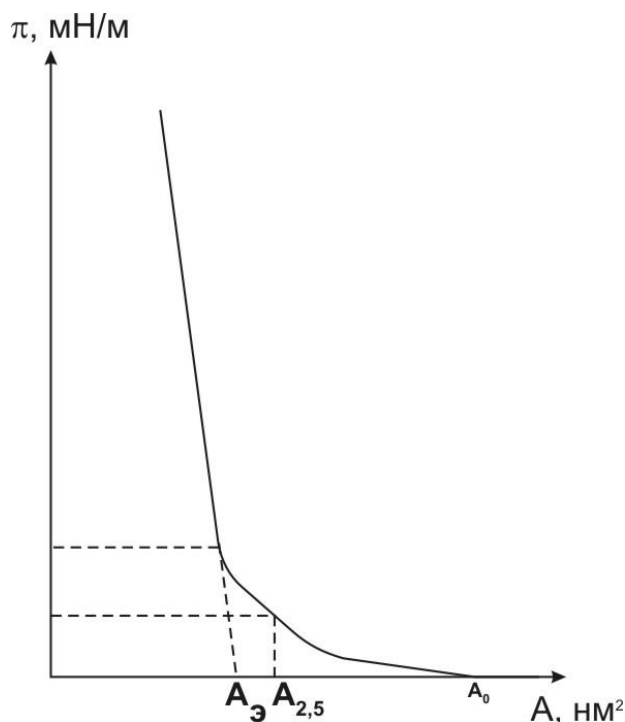


Рисунок 2. Общий вид изотермы сжатия

Одной из характеристик, получаемых из изотерм сжатия, является параметр $A_{2.5}$. При изменении pH водной субфазы гораздо чувствительнее оказывается не площадь, приходящаяся на молекулу монослоя при экстраполяции прямолинейного участка изотермы на величину $\pi = 0$ (A_3), а значения площади на молекулу ПАВ, относящиеся к жидкорастянutoму состоянию монослоя, т.е. при давлении $\pi = 2.5$ мН/м.

Достаточно простой и надежный метод π - A изотерм остается основным в комплексе исследования поверхностных свойств монослоев для каждого нового ПАВ. Эта изотерма дает информацию как об универсальных эффектах межмолекулярного взаимодействия в монослое, так и о специфике поведения сложной дифильной молекулы при изменении поверхностного давления.

Существует несколько способов классификации состояния монослоев. Один из них, рассматривающий только общие теоретические предпосылки, приведен в книге Адамсона. Согласно Адамсону, пленки бывают газообразные, жидкие (растянутые и конденсированные) и твердые. При очень малых поверхностных давлениях

дифильные молекулы не взаимодействуют друг с другом. Пленка представляет собой идеальный двумерный газ, подчиняющийся уравнению:

$$\pi A = kT$$

π – поверхностное давление в Н/м, A – площадь на молекулу в м², k – константа Больцмана, T – температура в К. С увеличением давления равенство в уравнении нарушается, и необходимо применить двумерный аналог уравнения Ван-дер-Ваальса:

$$(\pi + a/A^2)(A-b) = kT,$$

где коэффициент a учитывает поправку к давлению за счет взаимодействия дифильных молекул друг с другом, а коэффициент b соответствует минимальной площади, занятой молекулой в сплошном монослое. Увеличение поверхностного давления приводит к переходу газообразной фазы в двумерную изотропно-жидкую фазу. В этой фазе молекулы уже сильно взаимодействуют друг с другом, хотя их ориентационная упорядоченность практически отсутствует. Дальнейшее уменьшение площади, занятой монослоем, переводит его в анизотропно-жидкую, т.е. жидкокристаллическую фазу. В этом состоянии углеводородные хвосты молекул ПАВ ориентированы в среднем по нормали к поверхности, сохраняя достаточную гибкость, причем хаотичность движения СН-групп увеличивается по мере их удаления от полярной головки молекулы монослоя. Дополнительное сжатие монослоя приводит его в двумерную кристаллическую твердую фазу и сопровождается резким увеличением давления. Монослой не выдерживает такого давления и ломается (коллапс монослоя). Этот процесс может приводить как к образованию хаотической трехмерной системы, так и к образованию более или менее регулярной полиструктуры за счет движения отдельных участков монослоя друг на друга.

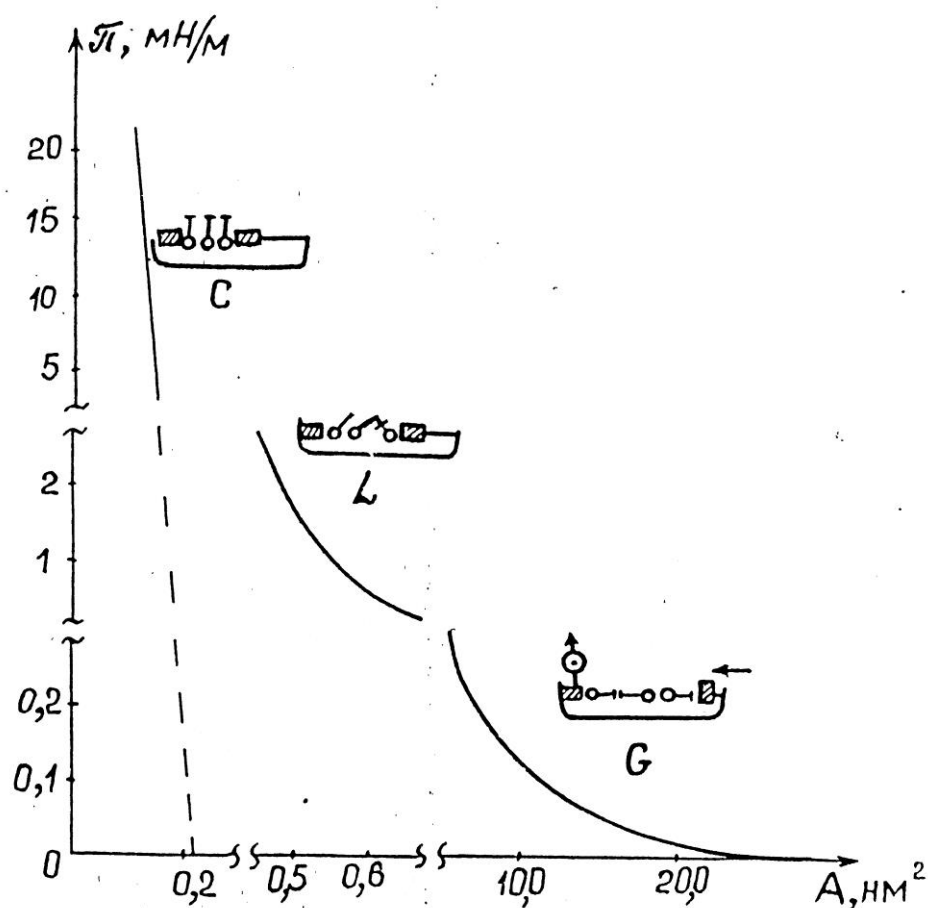


Рисунок 3. Классификация монослоев

При высоком давлении, т.е. в случае плотной упаковки молекул, он находится в конденсированном состоянии и характеризуется малой сжимаемостью. Находясь именно в таком состоянии, он будет переноситься на твердую подложку при её возвратно-поступательном движении перпендикулярно к поверхности раствора. Многократное повторение процедуры приводит к получению многослойной регулярной структуры.

При образовании мультимолекулярной структуры по методу ЛБ возможны три типа переноса монослоя на твердую основу:

1. X-тип, когда монослой переносится только при движении твердой основы вниз.
2. Y-тип, когда монослой переносится в обеих фазах движения.
3. Z-тип, когда монослой переносится только при движении подложки вверх.

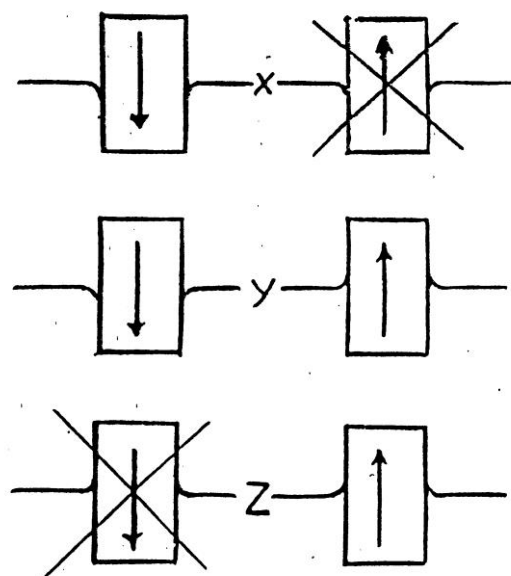


Рисунок 4. Вид переноса на твердую подложку

Однако все три типа переноса, как было показано в [20], приводят к результирующей структуре Y-типа, если во время переноса монослоя ПАВ присутствует на поверхности жидкой субфазы. Структуры X- или Z- типа могут быть получены только в том случае, когда в каждой второй фазе движение твердой подложки через границу раздела жидкость-газ отсутствует монослой ПАВ.

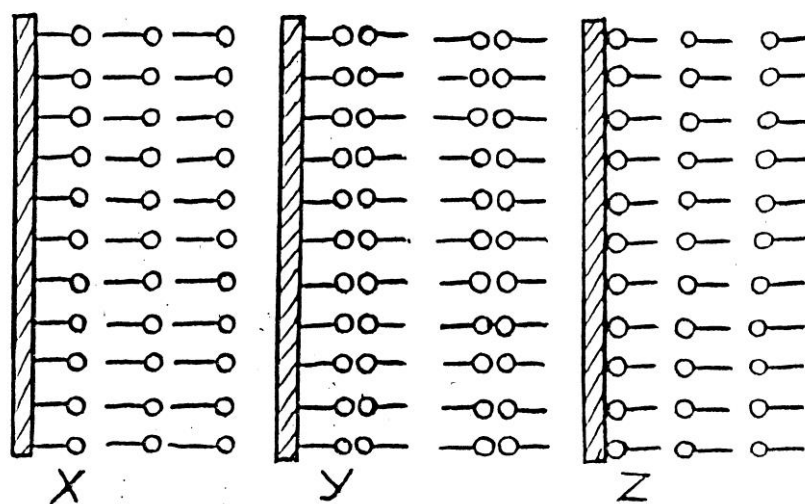


Рисунок 5. Вид получаемой структуры

Наночастицы в монослоях

Для получения ПЛБ из какого-либо вещества прежде всего необходимо, чтобы оно образовывало стабильные мономолекулярные слои. Этому условию, как правило, удовлетворяют молекулы, имеющие полярную гидрофильную «головку» и длинный углеводородный липофильный «хвост». Такие молекулы, по сути, являются нерастворимыми ПАВ. Их полярные головки легко «вписываются» в локальную структуру воды (имеется в виду ближний структурный порядок). В то же время углеводородные гидрофобные хвосты не вписываются в неё, так как водородные связи в жидкой воде в этом случае должны перестроиться, чтобы не попасть в область, занятую углеводородным хвостом; такая перестройка структуры уменьшает энтропию системы и поэтому невыгодна. Таким образом, гидрофобный эффект не предполагает наличия каких-то специальных сил отталкивания между молекулами воды и углеводов, а проявляется скорее из-за взаимного притяжения молекул воды, приводящего «к выдавливанию» углеводорода наружу. В результате на поверхности воды возникает монослой из молекул амфифильного вещества, углеводородные хвосты которых «выжаты» в газовую фазу, а полярные головки находятся в жидкой. Небольшая часть молекул при этом находится в объеме жидкости, так как растворимость амфифильных соединений в воде обычно составляет 10^{-6} – 10^{-10} моль/л в зависимости от длины углеводородного хвоста, удлинение цепи на два атома углерода снижает растворимость примерно на порядок величины.

Одним из интенсивно развивающихся подходов технологии Ленгмюра-Блоджетт является изучение процессов формирования наночастиц металлов на поверхности ПЛБ. Главной идеей данного подхода является синтез наночастиц в мономолекулярном слое на границе раздела фаз газ-жидкость в отсутствие взаимодействия с твердотельными подложками. Монослой также может содержать молекулы поверхностно-активных и других соединений, участвующих в процессах роста и формирования наночастиц. С течением времени использование метода ЛБ вышло за пределы намерений изобретателей. Этот метод был первоначально разработан для изучения классических амфифильных соединений, таких как жирные

кислоты, однако оказалось также возможным использование метода для формирования упорядоченных пленок неклассических строительных блоков, то есть полимеров, наночастиц [21], квантовых точек [22], углеродных нанотрубок [23], или даже вирусов [24].

В последние несколько лет особый интерес проявляется к магнитным свойствам наночастиц. Конечный размер и высокая площадь поверхности магнитных наночастиц повышают уникальные свойства, которые делают их крайне интересными для многих применений, таких как ферромагнитные жидкости [25], биотехнология и медицина [26], катализ [27,28]. Благодаря межчастичным взаимодействиям, ансамбли магнитных наночастиц проявляют различные свойства: от объёмных ферромагнетиков до изолированных наночастиц [29,30]. Ряд работ был посвящён получению двух- и трёхслойных суперструктур наночастиц различными способами, такими как самосборка [31], спиновое покрытие [32], послойное создание покрытия и методы ЛБ и ЛШ [33-35]. Особый интерес к лэнгмюровским пленкам магнитных частиц связан с возможностью регулировки расстояния между частицами и таким образом адаптации магнитных свойств собранных наночастиц.

Свойства организованных ансамблей наночастиц вызывают интерес многих учёных групп, о чем свидетельствуют многочисленные публикации [36-38]. Возможные применения включают в себя датчики [39] и электронные устройства [40-42]. Упорядоченные системы наночастиц могут быть классифицированы как одномерные цепи, двумерные массивы, и суперкристаллы, представляющие трехмерный случай техники ЛБ. В сочетании с микроконтактной печатью техника ЛБ была использована для сборки структурированных монослоев наночастиц в двумерных образцах Au, Pt [43], Fe_2O_3 [44] и Co [45]. Стандартный метод ЛБ предполагает подготовку пленки путем нанесения частиц на поверхность субфазы. В зависимости от функциональных групп частиц могут быть выбраны различные подходы [46-48]. Частицы, окруженные гидрофобной оболочкой, могут быть нанесены на поверхность воды [49,50].

За последние два десятилетия была проделана большая работа в области производства ПЛБ с увеличенной проводимостью [51]. Улучшение структуры пленок, повышение проводимости, а также поиск новых перспективных материалов имеют важное практическое значение. Проводимость существенно зависит от межмолекулярных взаимодействий и, следовательно, от расположения молекул в твердой фазе, которая, в свою очередь, определяет электронную зонную структуру и электронные свойства. Таким образом, одни и те же молекулы в той же степени окисления могут привести к различным твердотельным свойствам. Основной причиной деградации электропроводности ПЛБ является поликристаллическая структура, которая приводит к термоактивированному транспорту через межкристаллитные потенциальные барьеры. Упорядочение кристаллической структуры, таким образом, требуется для достижения высокой проводимостью ПЛБ. Это может быть достигнуто за счет оптимизации различных экспериментальных параметров, таких как давление переноса, выбор молекул акцептора, концентрация молекул и т.д.

Структура и свойства гексацианоферратов металлов

Гексацианоферраты металлов обладают ионной и электронной проводимостью, ионообменной способностью, электролитической активностью. Особенно большое внимание цианоферратам уделяется в области молекулярного магнетизма, из-за способности цианистого лиганда эффективно опосредовать взаимодействие магнитного обмена. Цианометаллаты -мостиковые соединения, которые образуют различные сетевые структуры: одномерные (цепь) [52], двумерные (лист) [53], и трехмерные (куб) [54]. Среди них берлинская лазурь и её аналоги широко исследовались в связи с их магнитными свойствами, такими как высокая температура Кюри (T_C) [55], фотоиндуцированная намагниченность [56], магнитный полюс инверсии [57] и так далее. Таким образом, семейство берлинской лазури обладает не только спонтанной намагниченностью ниже T_C , но и реагирует на внешние раздражители, такие как свет, влажность и давление. Существует много примеров,

которые описывают успешное формирование тонких пленок берлинской лазури (а также её аналогов), на границе раздела воздух-вода.

Особый интерес представляет способность подобных соединений формировать различные виды агрегатов в монослое, что в свою очередь существенно влияет на их оптические, термические и механические свойства. Например, они могут найти применение в умных коммутаторах и сенсорах, благодаря их способности к генерации второй оптической гармоники [58]. Существенным требованием к проявлению этого эффекта является формирование организованной несимметричной структуры [59].

В связи с вышеперечисленным, в данной работе были поставлены следующие цели:

1. Получение стабилизированных наночастиц гексацианоферрата(III) кобальта;
2. Получение и исследование поверхностных свойств монослоев октадециламина, содержащих наночастицы гексацианоферрата (III) кобальта;
3. Определение оптимальных условий переноса монослоев октадециламина с поверхности субфазы на твердую подложку;
4. Перенос монослоев октадециламина, модифицированных наночастицами гексацианоферрата (III) кобальта, на твердую подложку и исследование поверхности подложек;
5. Исследование электродных систем на основе ПЛБ, модифицированных наночастицами гексацианоферрата (III) кобальта.

Экспериментальная часть

Реактивы

Исследование поверхностных свойств требует большой степени чистоты используемых реактивов, поскольку малейшие примеси оказывают влияние на состав и свойства исследуемой системы. В работе были использованы следующие реактивы:

Гексан марки “ХЧ” МРТУ-6-09 с температурой кипения 64.8-65°C дополнительной перегонке не подвергался.

Дистиллированная вода со значением удельной электропроводности $\kappa = 2 \div 3 \times 10^{-6} \text{ 1/(Ом} \times \text{см)}$ и поверхностным натяжением $\sigma = 72.7 \text{ мН/м}$ при 20°C.

Все неорганические реактивы использовались только марок “ОСЧ” или “ХЧ” и не подвергались дополнительной очистке. Растворы солей кобальта, гексаметафосфат натрия, гексацианоферрат калия готовились непосредственно перед проведением эксперимента путем растворения точных навесок.

Для калибровки иономера, при помощи которого проводились измерения рНраствора, использовались буферные растворы, которые были приготовлены с помощью стандарт-титров.

Калибровка установки Ленгмюра

Масштабы величин на графике $\pi = f(A)$ определялись посредством калибровки электрических весов. Калибровка весов осуществлялась с помощью разновесов массой от 0.01 до 1 г, которые подвешивались к коромыслу весов. Напряжение на входе самописца прямопропорционально отклонению весов. Для построения градуировочной прямой массу (m) пересчитывают на поверхностное давление (мН/м) по формуле:

$$\pi = \frac{mg}{l}$$

где: l – длина барьера (м)

g – ускорение свободного падения (м/с^2)

m – масса разновеса (г)

π – поверхностное давление (мН/м)

После этого находят зависимость напряжения на входе самописца от давления. Вид градуировочной прямой представлен на рис.6.

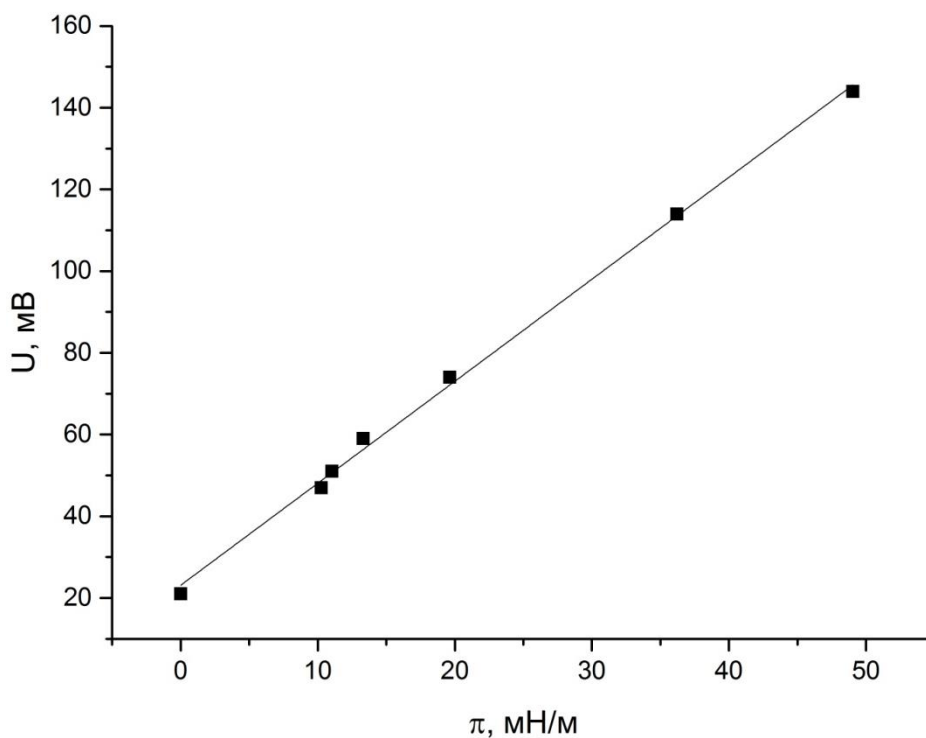


Рисунок 6. Калибровочная прямая электрических весов Ленгмюра.

Общие методики эксперимента

Изучение изотерм сжатия проводилось на установке, состоящей из дюралевой парафинированной ванны с исследуемым раствором, поверхностных торсионных весов Ленгмюра и подвижного барьера, автоматически перемещавшегося по ванне со скоростью 5 см/мин, что соответствует $6.4 \times 10^{-2} \text{ нм}^2/(\text{молекулу} \times \text{мин})$ (рис.7).

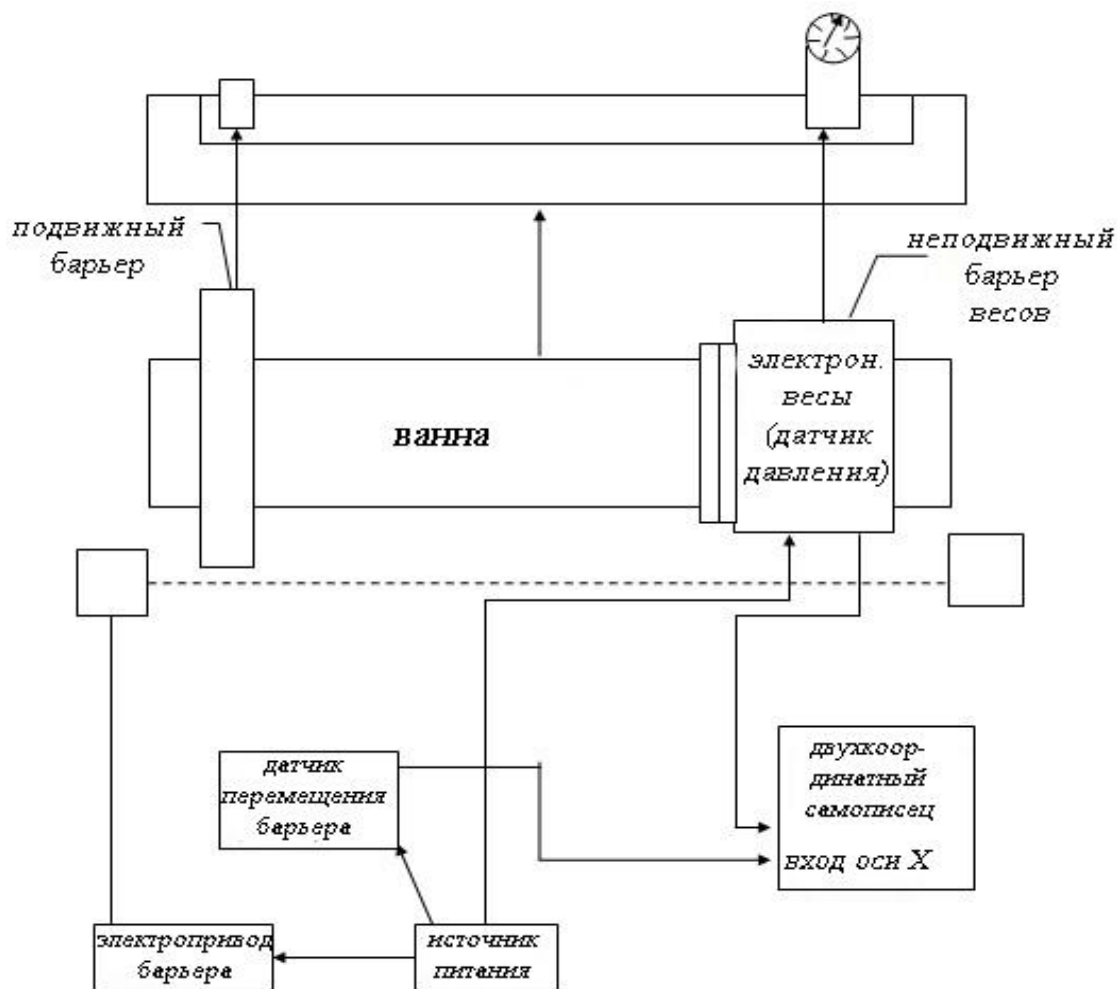


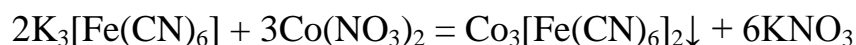
Рисунок 7. Схема автоматической установки для исследования изотерм сжатия методом Ленгмюра

Навеску ПАВ, взвешенную с точностью до 5-го знака, растворяли в гексане, после чего определенный объем этого раствора по каплям наносили калиброванной пипеткой на поверхность водного раствора соответствующей соли между подвижным барьером и барьером весов Ленгмюра. Измерение значений поверхностного давления проводилось автоматически при непрерывном сжатии монослоя.

Регулирование pH раствора субфазы проводилось путем добавления 0,1 М раствора HCl, контролирование pH происходило с помощью иономера универсального ЭВ-74. В качестве pH-метрического электрода использовался стеклянный электрод

марки ЭСЛ 43-07, предварительно прокаленный в стандартных pH-буферных растворах, электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод типа ЭВЛ-1М.

Наночастицы гексацианоферрата (III) кобальта были получены следующим образом. В колбу при перемешивании добавлялись 10 мл 0.01 М раствора гексацианоферрата (III) калия, 3 мл 0.1 М раствора гексаметафосфата натрия, который использовался в роли стабилизатора, и 7 мл воды. При дальнейшем перемешивании в данный раствор по каплям со скоростью прибавления, равной 1 капле в секунду, из бюретки добавлялось 30 мл 0.01 М раствора нитрата кобальта (II). Полученный раствор разбавлялся водой для получения раствора необходимой концентрации, которым затем заполнялась ванна Ленгмюра для последующего нанесения монослоя ПАВ. Концентрации и объемы реагентов рассчитаны, не смотря на присутствие ГМФ, согласно стехиометрическим отношениям реакции:



Размеры наночастиц определяли методом лазерной дифракции с помощью прибора Mastersizer 3000. Определение распределения частиц по размерам методом лазерной дифракции основано на измерении углового распределения интенсивности рассеянного света при прохождении лазерного луча через диспергированный образец. Крупные частицы преимущественно рассеивают свет под малыми углами к лазерному пучку, тогда как мелкие частицы - под большими углами. С использованием теории светорассеяния Ми определяются размеры частиц, формирующих индикатрису рассеяния, совпадающую с измеренными данными об угловой зависимости интенсивности рассеянного света. Размер частиц выражается в виде диаметра сферы эквивалентного объема.

Рентгенофазовый анализ выполнялся на автоматическом дифрактометре 2DPHaser (Bruker), излучение рентгеновской трубки – $CoK_{\alpha 1+2}$, режим работы трубки 30 кВ/15 мА, позиционно-чувствительный детектор. Идентификация фаз проводилась в программном комплексе PDXL-2 (Rigaku) с использованием базы порошковых

дифракционных данных Powder Diffraction File (PDF-2, International Center for Diffraction Data, 2011). Качественный рентгенофазовый анализ проводят сравнением экспериментальных значений межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей с эталонными рентгенограммами, так как каждое вещество имеет свою «картину» расположения линий на рентгенограмме. Качественный фазовый анализ позволяет разделять и идентифицировать отдельные фазы гетерогенной системы.

Кинетика образования и устойчивость дисперсии наночастиц исследована фотометрически на спектрофотометре КФК-3 при длине волны 420 нм с использованием кювет длиной 5 см. Свежеприготовленную дисперсию наночастиц разбавляли в 20 раз с целью получения концентрации близкой к концентрации в ванне Ленгмюра. Регулирование pH производилось путем добавления раствора соляной кислоты.

Полимолекулярные структуры были получены на полуавтоматической установке, сконструированной А.Н. Жуковым, Т.А. Кузьминой, Ю.М. Чернобережским и А.И. Янковичем [60]. Данная установка позволяет поддерживать постоянную заданную величину поверхностного давления в процессе опыта и осуществлять возвратно-поступательное движение твердой основы с постоянной скоростью. Описанная ранее установка для получения изотерм сжатия дополнена погружающим устройством, следящим устройством для поддержания постоянной величины поверхностного давления. Основой следящего устройства является контактная группа, укрепленная на весах Ленгмюра, сигнал с которых поступает в усилитель, связанный с механизмом перемещения подвижного барьера. Погружающее устройство сконструировано на базе электродвигателя РД-09 с автоматическим реверсом в крайних положениях.

ММС формировались на поверхности кремниевой подложки и подложки оксида индия-олова (ИТО). Перед нанесением монослоя подложки тщательно промывались в гексане. Затем на края подложки наносился тонкий слой парафина,

растворенного в гексане, для увеличения гидрофобности поверхности, что позволяет увеличить степень переноса, и затем осуществлялся перенос.

Для переноса одного монослоя, содержащего гексацианоферрат кобальта, на поверхность субфазы, очищенной от пыли, наносилось по каплям 1-2 мл раствора октадециламина в гексане ($C_M = 1.85 \times 10^{-3}$ моль/л) из калиброванной пипетки на 5 мл, который после испарения растворителя образовывал нерастворимый монослой. Далее полученный монослой, находящийся между подвижным барьером и барьером весов Ленгмюра, сжимали до нужной величины поверхностного давления при помощи подвижного барьера ($v = 5$ см/мин), отвечающего конденсированному состоянию монослоя, равного $\pi \approx 20$ мН/м. Затем твердая основа закреплялась в погружающем устройстве, и осуществлялось одно возвратно-поступательное движение пластинки. Перенос монослоя на твердую основу происходил в обеих фазах движения (погружения и поднятия) что отвечает Y-типу результирующей структуры ММС на твердой подложке.

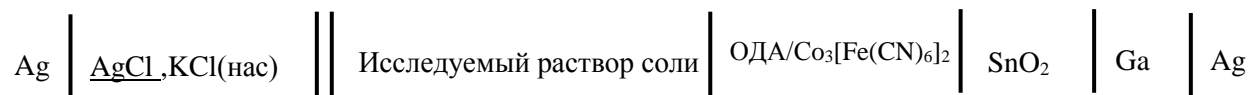
Для определения морфологии поверхности использовалась сканирующая электронная микроскопия (СЭМ). Сканирующий электронный микроскоп - это тип электронного микроскопа, который создает изображения образца, сканируя его сфокусированным пучком электронов. Электроны взаимодействуют с атомами в образце, производя различные сигналы, которые содержат информацию о топографии поверхности и составе образца. Электронный луч обычно сканируется в растровом режиме сканирования, и положение луча комбинируется с детектированным сигналом для получения изображения. СЭМ может достичь разрешения лучше, чем 1 нанометр. Наиболее распространенным методом СЭМ является обнаружение вторичных электронов, испускаемых атомами, возбуждаемыми электронным пучком. Количество вторичных электронов, которые могут быть обнаружены, зависит, помимо прочего, от топографии образца. Путем сканирования образца и сбора вторичных электронов, которые испускаются с помощью специального детектора, создается изображение, отображающее топографию поверхности. Микрофотографии образцов были выполнены с помощью сканирующего электронного микроскопа

Hitachi S-3400N при ускоряющем напряжении 2, 5 и 20 кВ, рабочее расстояние - 10 мм.

Для исследования электродных свойств системы был использован метод вольтамперометрии. Вольтамперометрия включает в себя группу методов, основанных на получении и расшифровке вольтамперных зависимостей межфазной границы поляризующийся электрод – раствор электролита, в которых могут содержаться определяемые вещества, имеющие, как правило, электроактивные свойства. Использование многократных повторяющихся циклов линейной развертки потенциала между заданными значениями начального и конечного потенциала рабочего электрода и регистрацией прямого и обратного хода кривой в одном цикле измерений используется в разновидности вольтамперометрии - циклической вольтамперометрии.

Для исследования свойств электродов на основе ПЛБ был использован иономер И-130. Перед началом измерений края всех электродов и место припая были изолированы парафином. Это требуется для того, чтобы избежать нестабильности потенциала, из-за истечения тока с краёв покрытия SnO_2 и галлиевого припая, на которых не была нанесена ПЛБ. Потенциометрические измерения ПЛБ, модифицированных гексацианоферратом (III) кобальта, производились в растворах KCl , NH_4Cl , CsCl и MgCl_2 , приготовленных на дистиллированной воде путем разбавления исходного 0.1 моль/кг раствора до растворов с концентрациями 5×10^{-2} моль/кг, 1×10^{-2} моль/кг, 5×10^{-3} моль/кг, 1×10^{-3} моль/кг, 5×10^{-4} моль/кг и 1×10^{-4} моль/кг.

Для исследования свойств электрода на основе монослоя ОДА, модифицированного наночастицами гексацианоферрата (III) кобальта, был использован гальванический элемент:



Электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод типа ЭВЛ-1М.

Исследования проведены с помощью оборудования РЦ “ИТКН” и “Геомодель” Научного парка СПбГУ.

Результаты и их обсуждение

Определение размеров частиц методом лазерной дифракции.

Объемное и численное распределение (рис.8 и 9) рассчитаны и построены с использованием теории Ми. Рассчитанное объемное распределение (рис.8) свидетельствует о том, что половину объема пробы занимают частицы размером менее 33.6 нм. Обработка полученных данных и их представление в виде численного распределения (рис.9) позволяет говорить о среднем размере частиц в массе. Максимум приходится на размер частиц 12 нм.

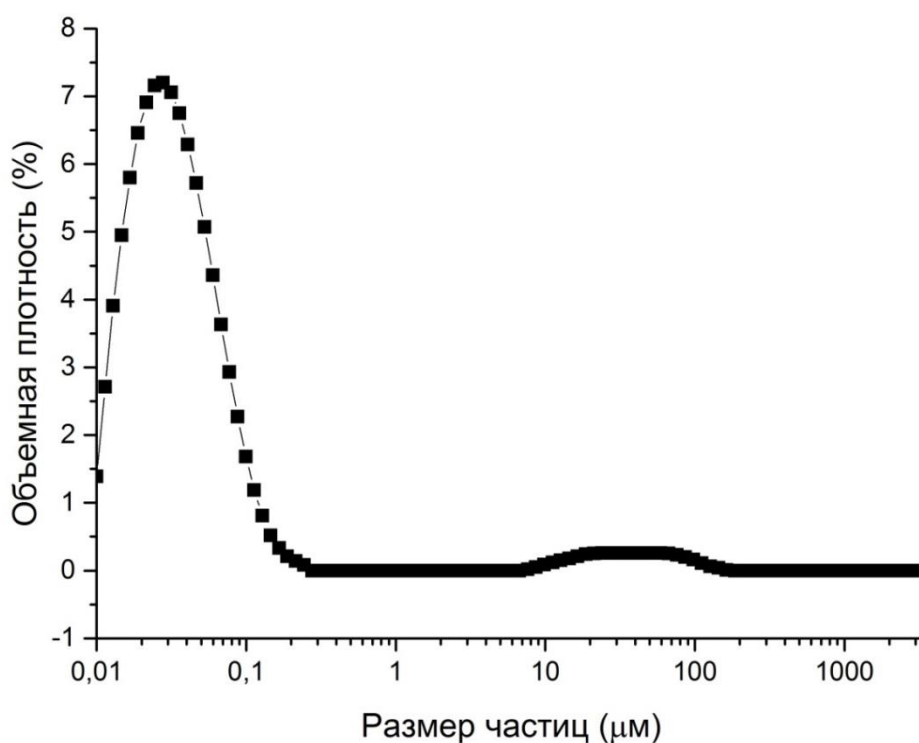


Рисунок 8. Объемное распределение частиц гексацианоферрата (III) кобальта

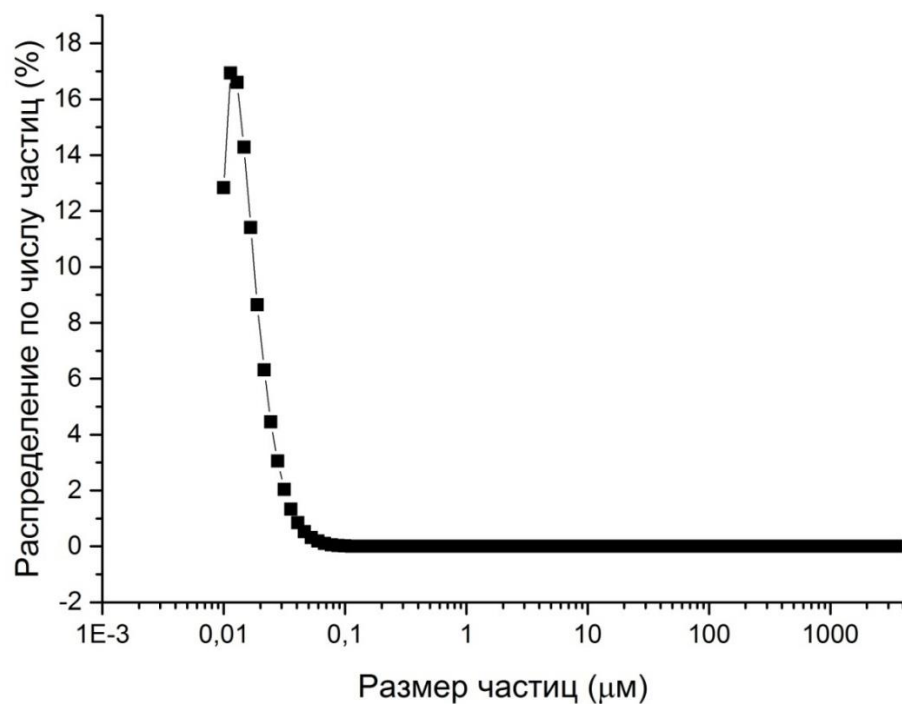


Рисунок 9. Частичное распределение частиц гексацианоферрата (III) кобальта

Рентгенофазовый анализ

Полученная дифрактограмма (рис.10) совпадает с дифрактограммой образца гексацианоферрата (III) кобальта, имеющего кубическую сингонию с пространственной группой $Fm\bar{3}m$ (приложение А).

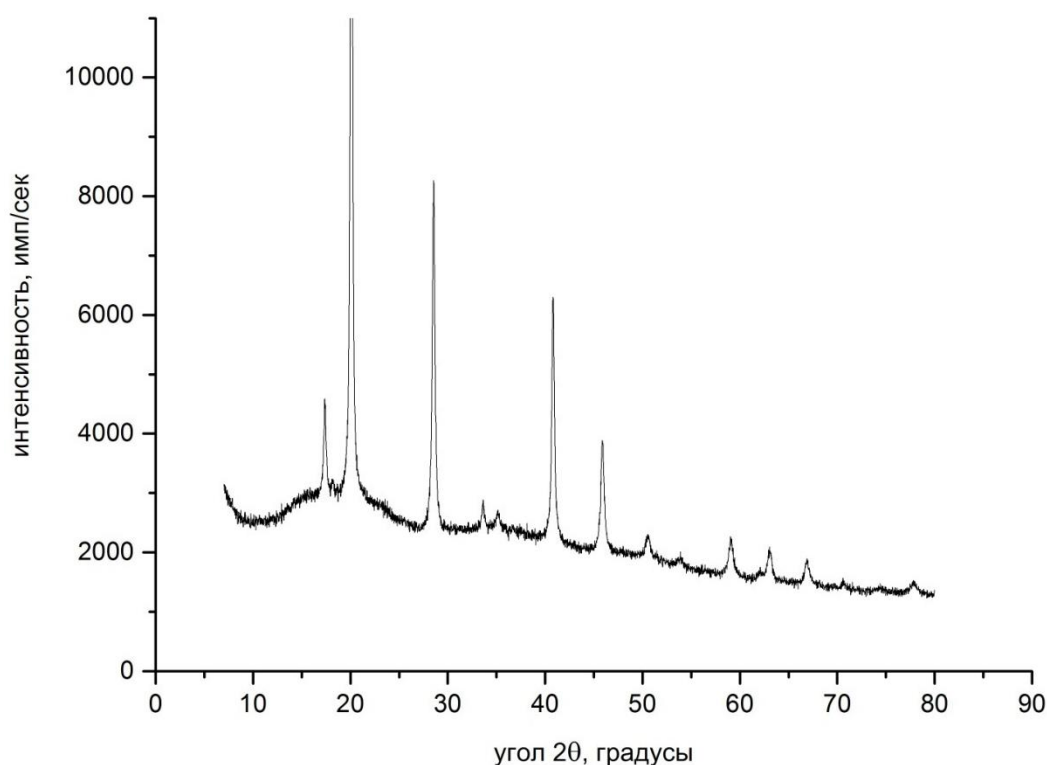


Рисунок 10. Дифрактограмма гексацианоферрата (III) кобальта

Фотометрическое исследование устойчивости дисперсии наночастиц

Для $\text{pH} = 2$ значения оптической плотности составили 0.133 ± 0.005 , для $\text{pH} = 3$ и 4 - 0.157 ± 0.005 и 0.160 ± 0.005 соответственно. Результаты исследований показали, что значения оптической плотности возрастают с первой минуты после смешения реагентов и практически не меняются на протяжении часа. Наночастицы образуются в течение нескольких минут и устойчивы в диапазоне $\text{pH} 2 - 4$, что позволяет использовать их для получения модифицированных монослоев.

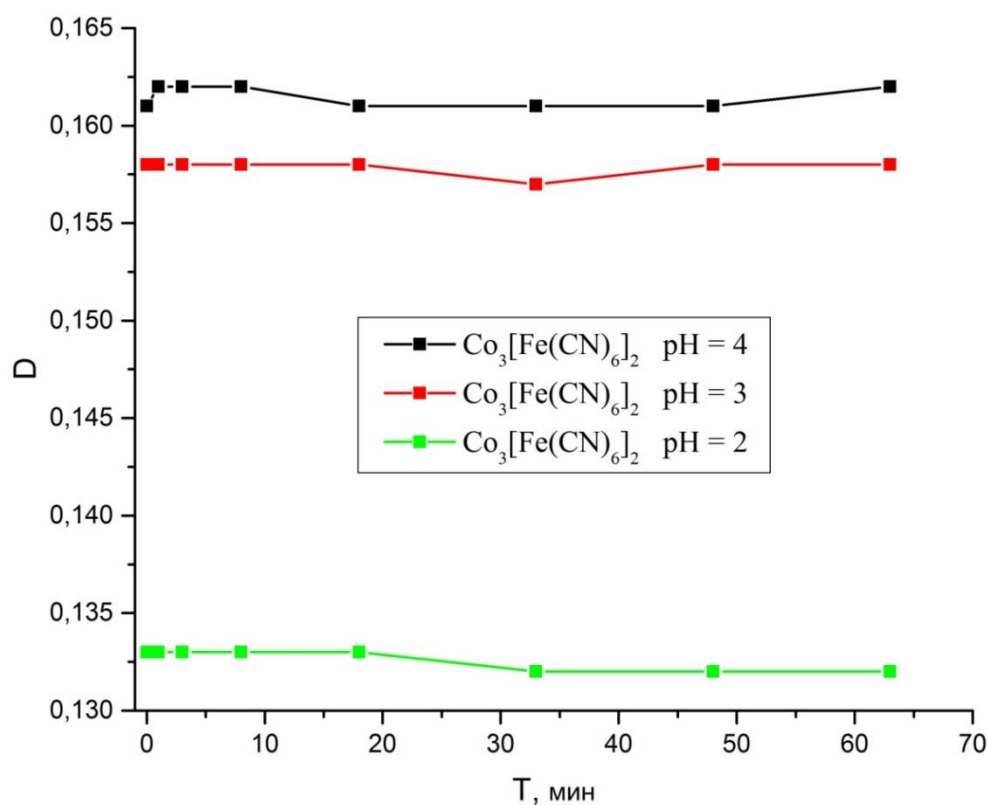


Рисунок 11. Изменение оптической плотности во времени при различных pH

Исследование изотерм сжатия монослоев октадециламина

На рис.12 представлены изотермы сжатия монослоев октадециламина на воде и растворах, содержащих наночастицы гексацианоферрата (III) кобальта, при различных значениях pH. Наблюдается увеличение площади, приходящейся на одну молекулу монослоя, при добавлении в раствор наночастиц при всех значениях pH, что свидетельствует о взаимодействии наночастиц с монослоем. Наблюдается снижение давления коллапса, а уменьшение угла наклона кривых 2, 3, 4 свидетельствует о понижении упругости монослоев. В интервале давлений 25 – 30 мН/м снижение упругости незначительно, следовательно, этот интервал является оптимальным для переноса монослоев на твердую подложку.

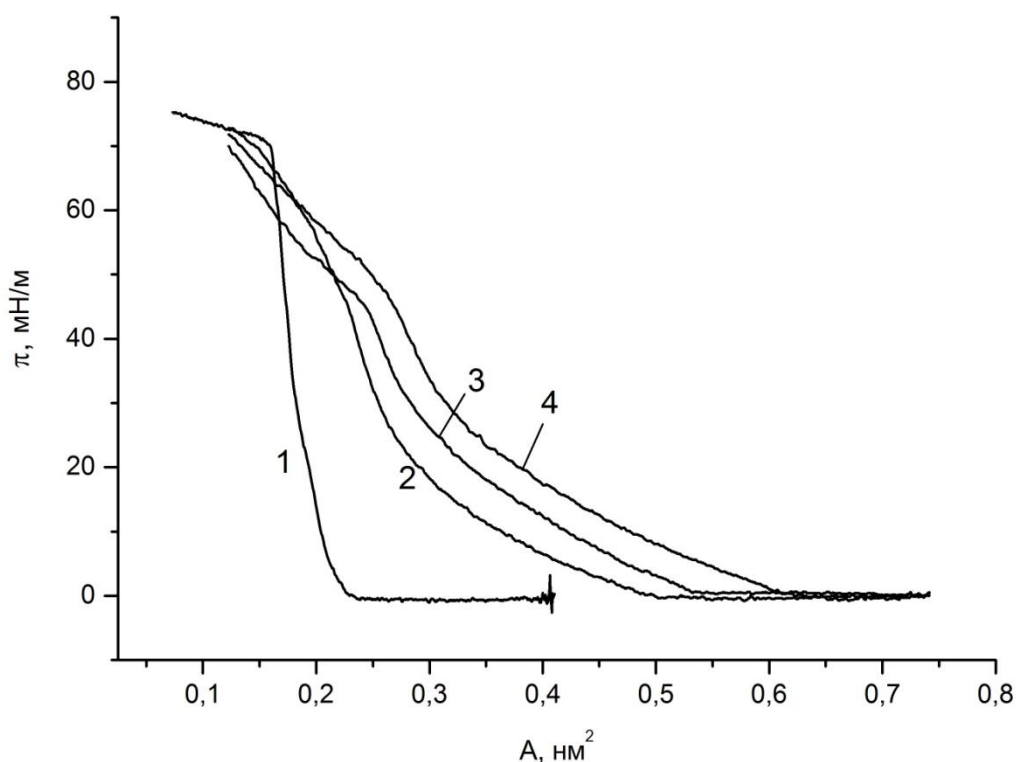


Рисунок 12. Изотермы сжатия монослоев октадециламина на растворах: 1 – вода ($pH = 5,4$), 2 – наночастицы при $pH = 4$, 3 – наночастицы при $pH = 3$, 4 – наночастицы при $pH = 2$

Значения параметра $A_{2.5}$ для монослоев ОДА, нанесенных на раствор, содержащий наночастицы, составили для $pH = 2$ - 0.55 nm^2 , для $pH = 3$ и 4 - 0.47 nm^2 и 0.41 nm^2 соответственно. Наблюдается уменьшение параметра с ростом pH , что соответствует уменьшению заряда монослоя. При увеличении pH степень протонирования молекул ОДА падает, следовательно, заряд монослоя уменьшается, а значит уменьшается и способность электростатического взаимодействия с наночастицами. Полученные значения параметра $A_{2.5}$ свидетельствуют о том, что оптимальным условием для переноса монослоев на твердую подложку является $pH = 4$.

Исходя из полученных данных, впоследствии был осуществлен перенос монослоев на твердую подложку при условиях $\pi = 25 - 30 \text{ мН/м}$ и $pH = 4$.

***Исследование морфологии поверхности подложек с перенесенными монослоями
октадециламина***

На рис.13 и 14 представлены фотографии перенесенных монослоев, сделанные с помощью оптического микроскопа, которые свидетельствуют об успешном переносе. Видно, что пленка неоднородна и содержит агрегаты.

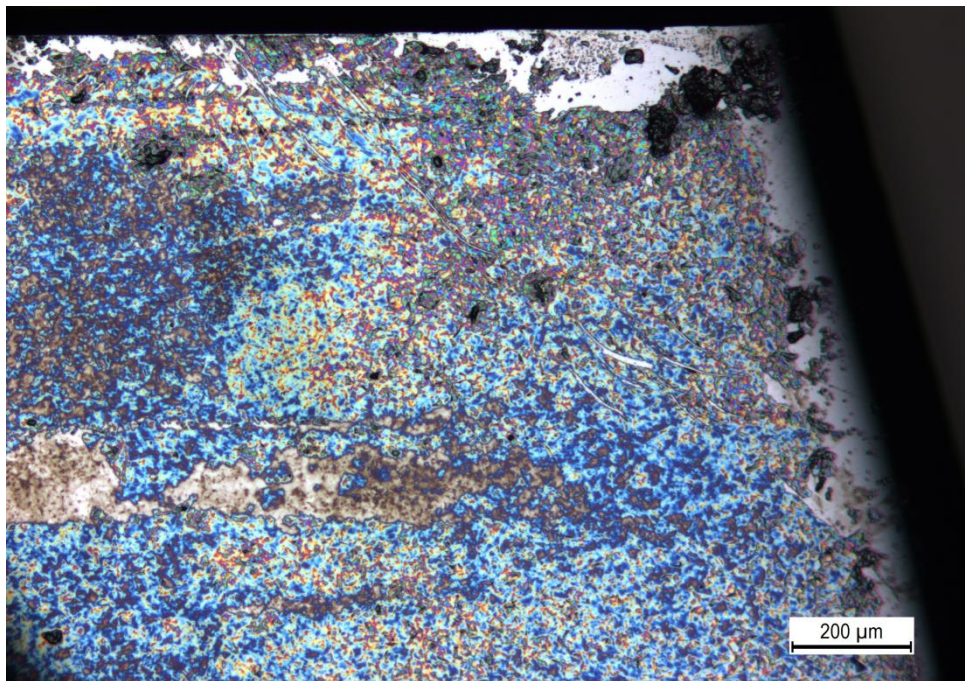


Рисунок 13. Фотография подложки с оптического микроскопа

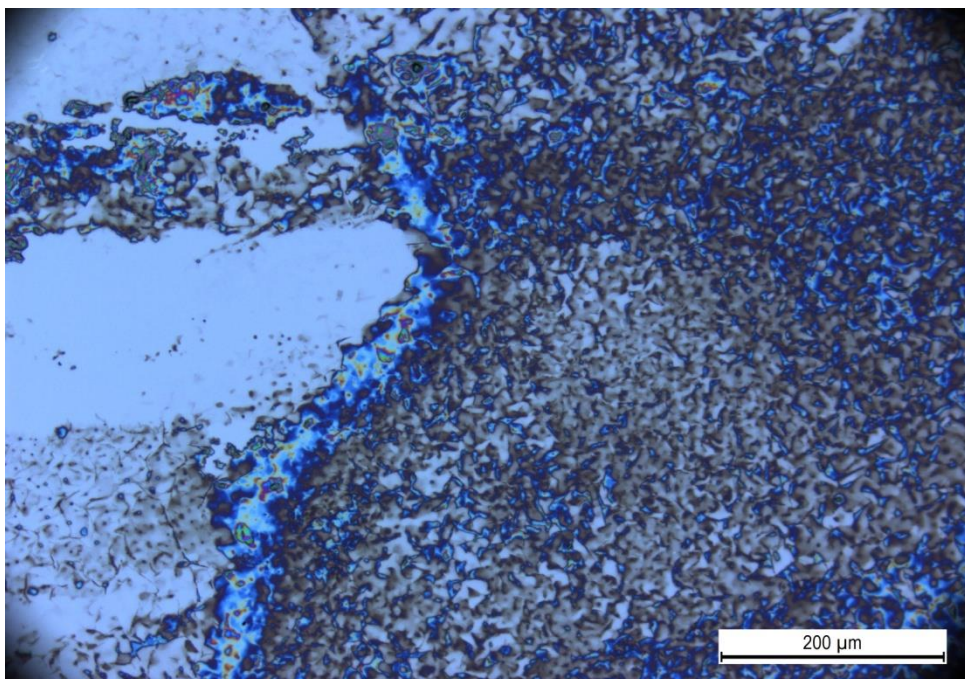


Рисунок 14. Фотография подложки с оптического микроскопа

С целью получения информации о структуре и размерах агрегатов наночастиц были также проведены исследования с помощью сканирующего электронного микроскопа.

Для гексацианоферрата кобальта (рис.15, 18) наблюдается образование агрегатов. На изображениях наблюдаются агрегаты частиц, сходных по размеру, однако высокой степени упорядоченности обнаружено не было. Вид наблюдаемых агрегатов совпадает с изображениями, полученными с помощью оптического микроскопа.

При дальнейшем увеличении (рис.16, 17) видно, что агрегаты сходны по размерам как на поверхности кремниевой подложки, так и на подложке ИТО. По данным, полученным с помощью СЭМ, размер агрегатов составляет порядка 100 нм, что значительно больше, чем размеры, полученные по данным лазерной дифракции. Вероятно, увеличение размеров частиц происходит вследствие агрегации в процессе их взаимодействия с монослоем ОДА.

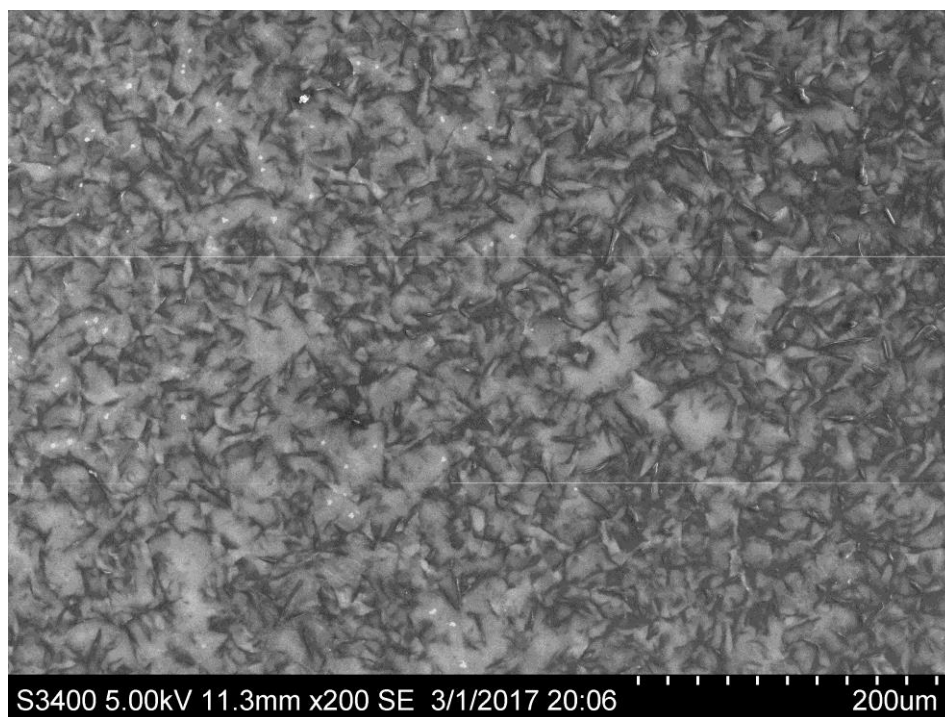


Рисунок 15. SEM на кремниевой подложке при ускоряющем напряжении 5 кВ

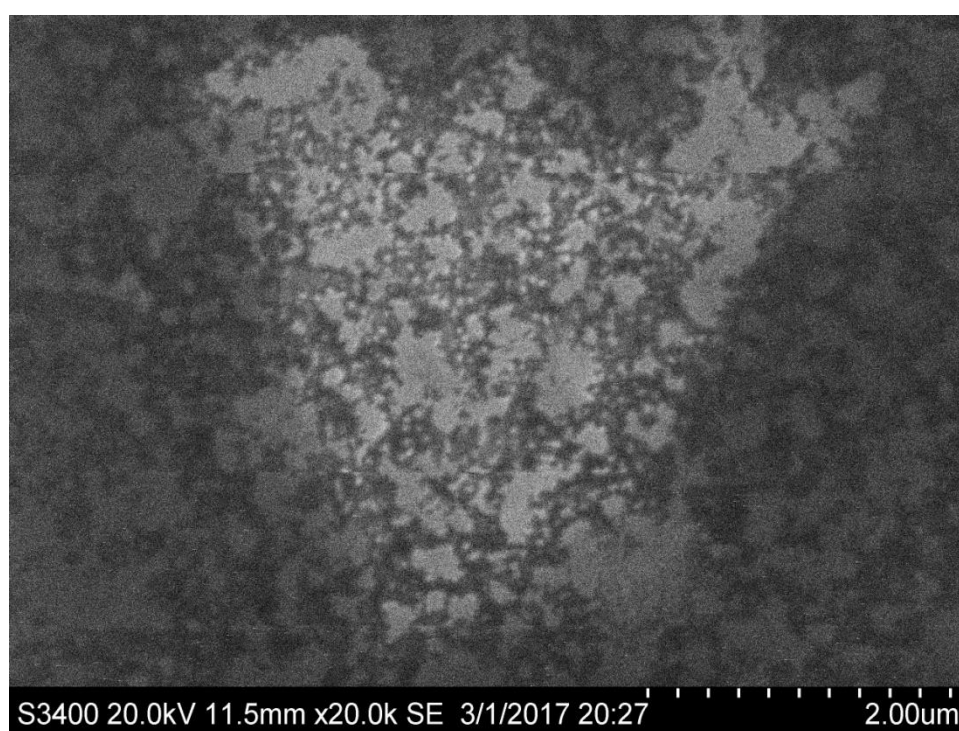


Рисунок 16. SEM на кремниевой подложке при ускоряющем напряжении 20 кВ

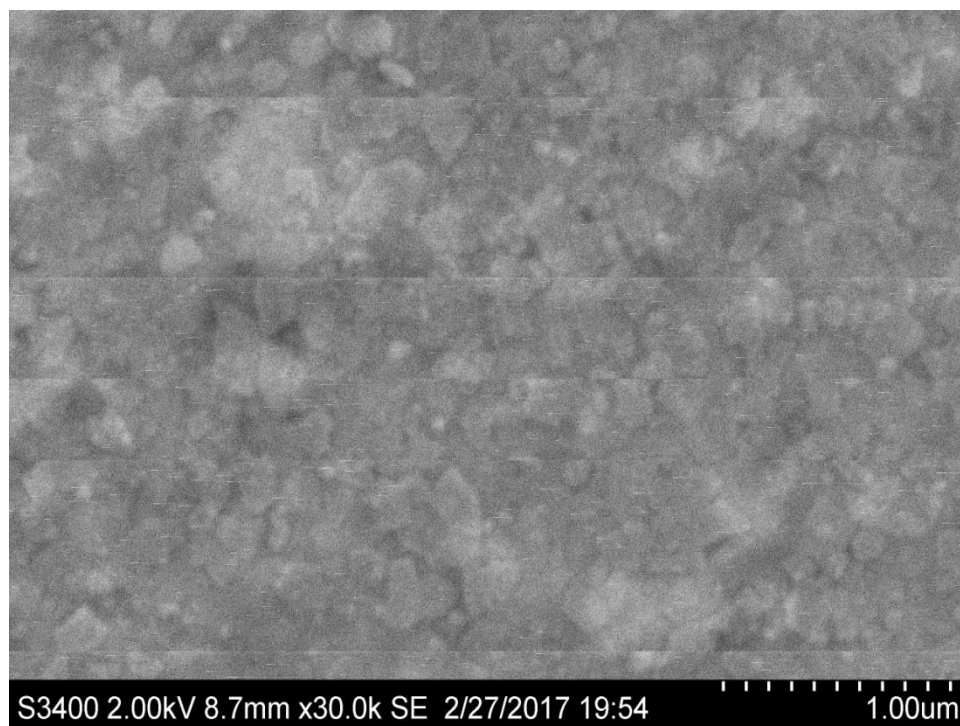


Рисунок 17. SEM на ITO подложке при ускоряющем напряжении 2 кВ

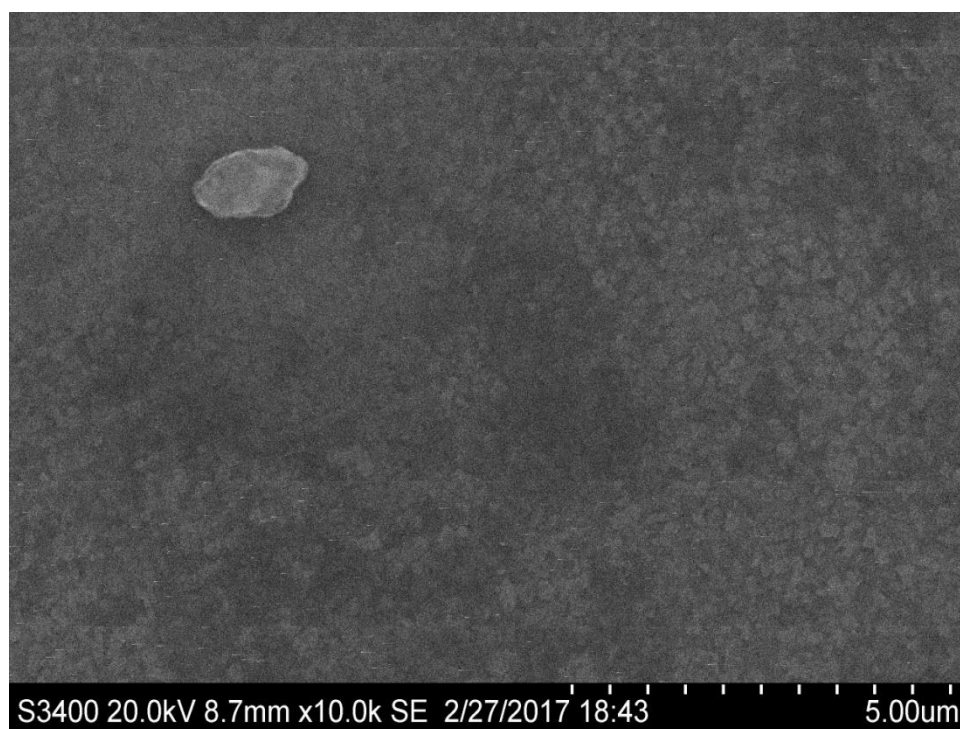


Рисунок 18. SEM на ITO подложке при ускоряющем напряжении 20 кВ

Циклическая вольтамперометрия

Полученные ЦВА отличаются от стандартных вольтамперограмм для аналогов берлинской лазури, что может быть связано с наличием ПАВ. Пики идентичны и соответствуют переходу железо II – железо III. С увеличением скорости развертки происходит смещение анодных пиков в сторону увеличения потенциала (рис. 20), что согласуется с теорией. Катодные пики практически отсутствуют, причиной чего может являться образование водной прослойки, которая может содержать электролит; кроме того, подобный эффект может наблюдаться также в результате влияния ПАВ.

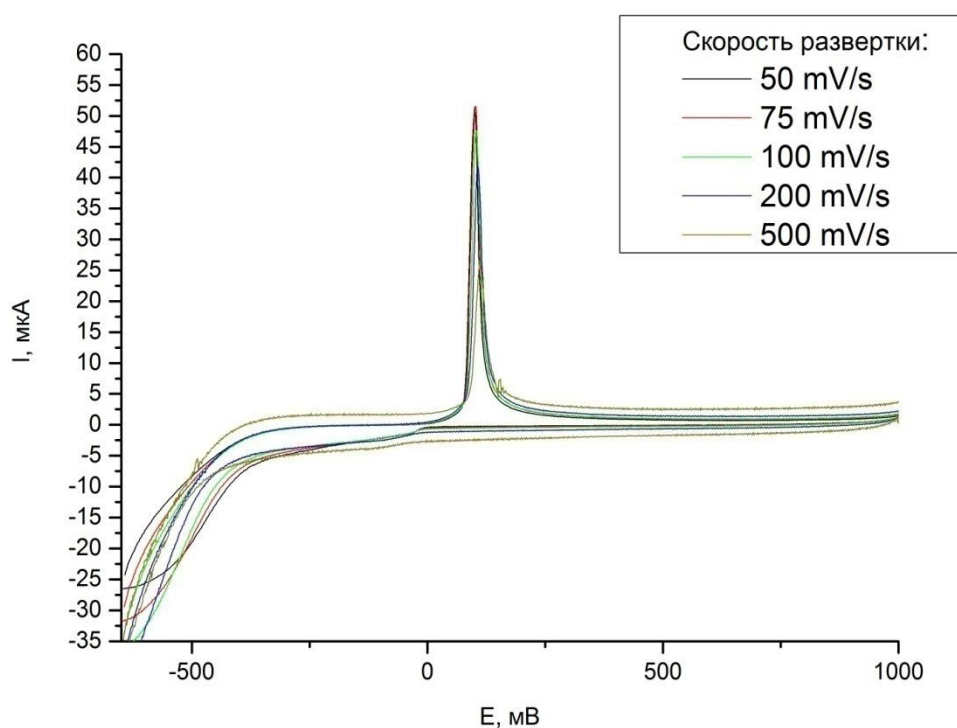


Рисунок 19. Циклическая вольтамперограмма гексацианоферрата (III) кобальта при различных скоростях развёртки потенциала

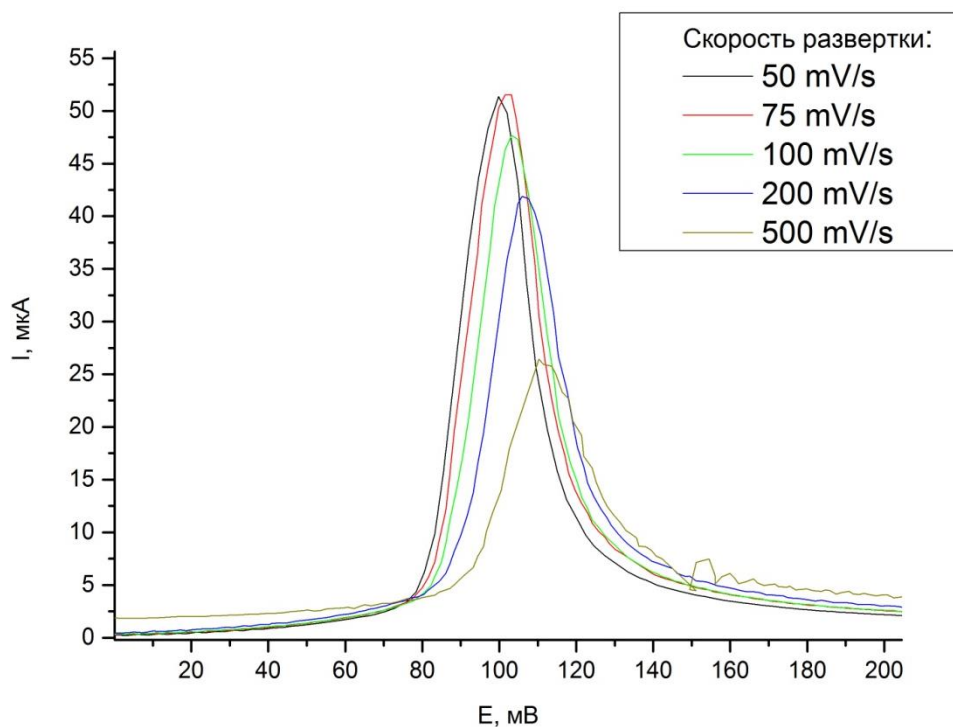


Рисунок 20. Смещение анодных пиков при увеличении скорости развертки потенциала

Потенциометрические измерения

Крутизна электродной функции, определяющая чувствительность химического сенсора - это параметр, выражающий связь между величинами ЭДС и логарифмом концентрации (активности) определяемого вещества. Нернстовский угловой коэффициент наклона зависит от температуры: при 25°C он равен 59.16 мВ для однозарядных ионов и 29.58 мВ для двухзарядных ионов. Однако обычно угловой коэффициент наклона меньше теоретического значения, что обусловлено присутствием мешающих примесей или старением жидкостного электрода. Угловые коэффициенты наклона, величины которых превышают теоретическое значение, наблюдаются довольно редко; они указывают на то, что при измерениях происходит больше одного электродного процесса.

Уравнение, описывающее зависимость ЭДС от концентрации потенциалопределяющего иона:

$$E = E^0 + 2,3 \frac{RT}{nF} \lg a,$$

где E – разность потенциалов между индикаторным электродом и электродом сравнения (электродный потенциал), мВ; E^0 – стандартный электродный потенциал; $2,3(RT/nF)$ – нернстовский угловой коэффициент (R – газовая постоянная, F – постоянная Фарадея, n – заряд иона с учетом его знака, T – температура, К) и a – активность соответствующего иона.

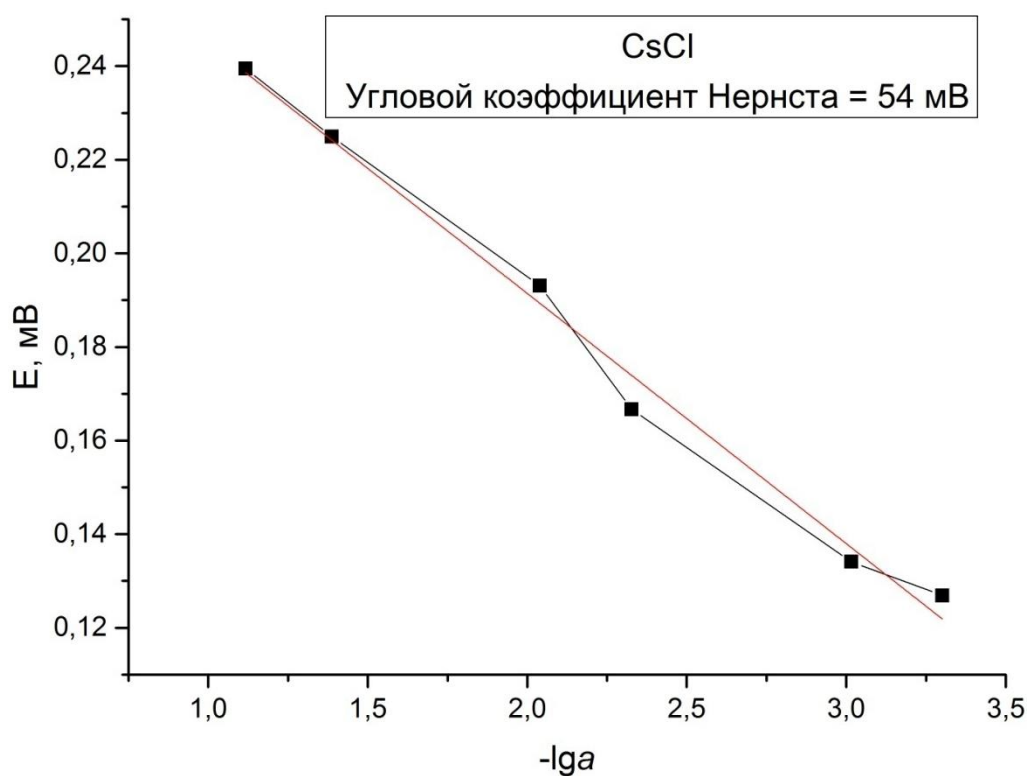


Рисунок 21. Электродная функция и угловой коэффициент Нернста для раствора CsCl

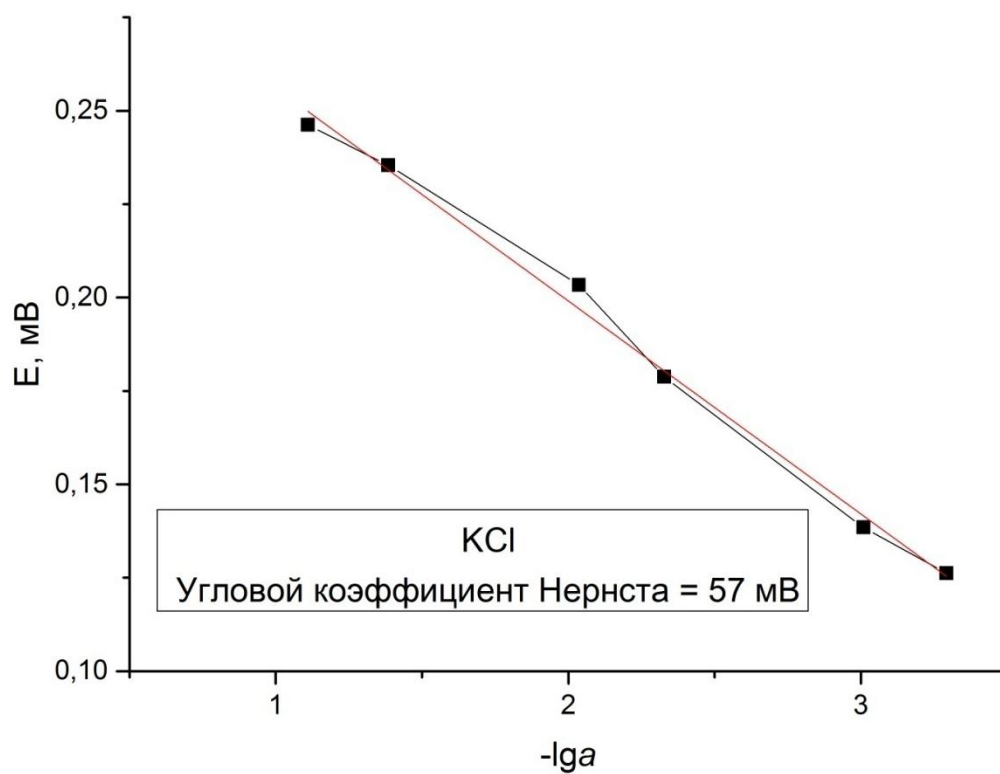


Рисунок 22. Электродная функция и угловой коэффициент Нернста для раствора KCl

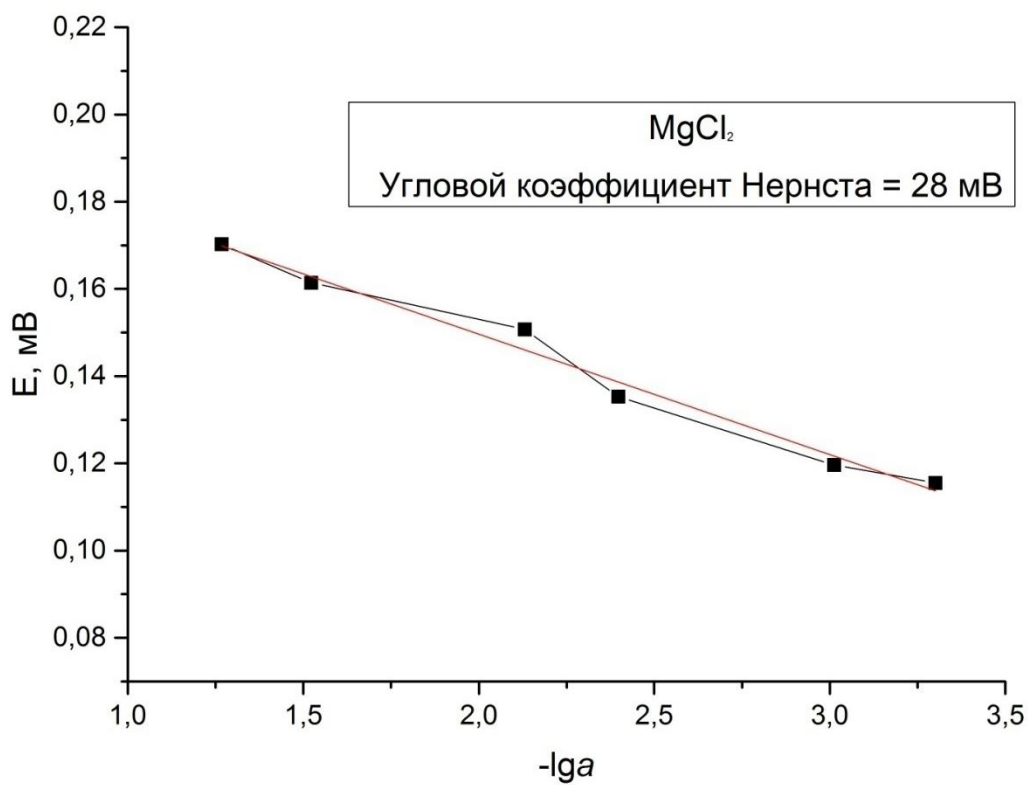


Рисунок 23. Электродная функция и угловой коэффициент Нернста для раствора $MgCl_2$

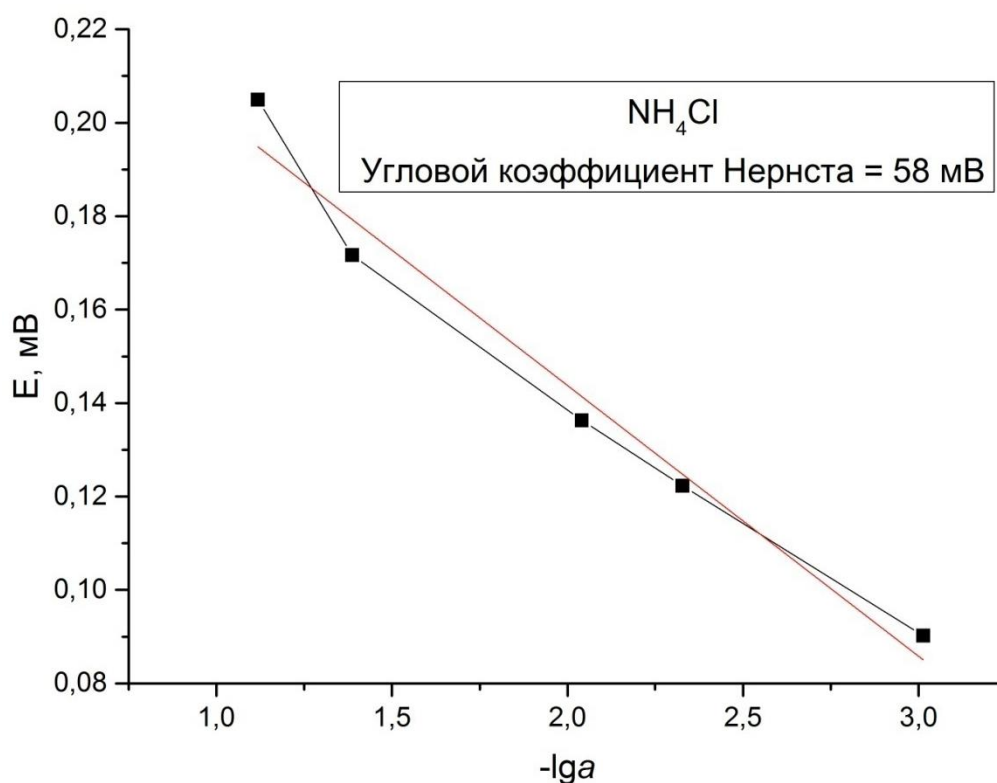


Рисунок 24. Электродная функция и угловой коэффициент Нернста для раствора NH_4Cl

Для растворов CsCl (нернстовский угловой коэффициент = 54 мВ), NH_4Cl (58 мВ) и KCl (57 мВ) наблюдается небольшое отклонение от теоретического значения, что, вероятно, связано с наличием электродно-активных примесей в растворе. Для раствора MgCl_2 угловой коэффициент Нернста составляет 28 мВ, что примерно в 2 раза меньше теоретического значения, что связано с участием в электродном процессе двух электронов.

В результате потенциометрических измерений было доказано, что угловой коэффициент Нернста близок к теоретическому значению, что говорит о том, что в системе происходит обратимый процесс с участием одного электрона.

Выводы

1. Осуществлен синтез наночастиц гексацианоферрата (III) кобальта, стабилизированных гексаметафосфатом натрия. Было показано, что наночастицы образуются в течение нескольких минут и устойчивы в диапазоне pH 2 – 4, что позволяет использовать их для получения модифицированных монослоев. Методом лазерной дифракции определены размеры полученных частиц - синтезированные частицы имеют узкое распределение по размерам. Численное распределение позволяет говорить о среднем размере частиц в массе - максимум приходится на размер частиц 12 нм;
2. Отработана методика получения монослоев ОДА с включенными наночастицами гексацианоферрата (III) кобальта и исследованы поверхностные свойства полученных монослоев;
3. Подобраны оптимальные условия переноса ($\pi = 25 - 30$ мН/м и pH = 4) полученных монослоев на твердую подложку и осуществлен перенос на токопроводящую подложку;
4. Фотографии перенесенных монослоев, сделанные с помощью оптического микроскопа свидетельствует об успешном переносе. Было показано, что полученная пленка неоднородна и содержит агрегаты. На изображениях, полученных с помощью СЭМ, наблюдаются агрегаты частиц, сходных по размеру, однако высокой степени упорядоченности обнаружено не было. Вид наблюдаемых агрегатов, полученных СЭМ, совпадает с изображениями, полученными с помощью оптического микроскопа;
5. Методом ЦВА были идентифицированы анодные пики, соответствующие переходу железо II – железо III, что свидетельствует о протекании в электродной системе реакции с участием одного электрона;
6. На основе октадециламина, модифицированного наночастицами гексацианоферрата (III) кобальта, были получены плёночные электродные

системы. Наблюдаются прямолинейные зависимости потенциала пленки от активности ионов Cs^+ , NH_4^+ , K^+ , и Mg^{2+} со значениями углового коэффициента Нернста, близкими к теоретическим.

Список литературы

- [1] Иванов Н. С., Суходолов Н. Г., Янкович А. И. Получение плёнок Лэнгмюра–Блоджетт, содержащих берлинскую лазурь// Вестн. С.-Петерб. ун-та. Сер. 4. 2010. Вып. 4. С. 91–96.
- [2] Xu, G.; Bao, Z.; Groves, J. T. *Langmuir* 2000, 16, 1834.
- [3] Reitzel, N.; Greve, D. R.; Kjaer, K.; Howes, P. B.; Jayaraman, M.; Savoy, S.; McCullough, R. D.; McDevitt, J. T.; Bjørnholm, T. J. *Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 5788.
- [4] Yao, Y.; Dong, H.; Hu, W. *Polym. Chem.* 2013, DOI: 10.1039/C3PY00131H
- [5] Roberts, G. G. *Langmuir-Blodgett Films*; Plenum Press: New York, 1990
- [6] Schwartz, D. K. *Surf. Sci. Rep.* 1997, 27, 241–334
- [7] Ghaskadvi, R. S.; Carr, S.; Dennin, M. J. *Chem. Phys.* 1999, 111, 3675–3678.
- [8] Mann, S. *Science* 1993, 365, 499–505
- [9] Stine, K. J.; Moore, B. G. In *Nano-Surface Chemistry*, 1st ed.; Rosoff, M., Ed.; Marcel Dekker: New York, 2001; pp 59-140
- [10] Decher, G. *Science* 1997, 277, 1232-1237
- [11] Chen, S. W. *Langmuir* 2001, 17, 2878-2884
- [12] Clemente-León, M.; Mingotaud, C.; Agricole, B.; Gómez-García, C. J.; Coronado, E.; Delhaès, P. Application of the Langmuir–Blodgett Technique to Polyoxometalates: Towards New Magnetic Films. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1997, 36, 1114–1116.
- [13] Clemente-León, M.; Soyer, H.; Coronado, E.; Mingotaud, C.; Gómez-García, C. J.; Delhaès, P. *Langmuir–Blodgett Films of Single- Molecule Nanomagnets.* *Angew. Chem., Int. Ed.* 1998, 37, 2842–2845
- [14] Clemente-León, M.; Coronado, E.; Delhaès, P.; Gómez-García, C. J.; Gómez-García, J.; Mingotaud, C. Hybrid Langmuir–Blodgett Films Formed by Alternating Layers of Magnetic Polyoxometalate Clusters and Organic Donor Molecules Towards the Preparation of Multifunctional Molecular Materials. *Adv. Mater.* 2001, 13, 574–577
- [15] Bloch, J. M.; Yun, W. *Phys. Rev. A* 1990, 41, 844–862
- [16] Knipping, E. M.; Lakin, M. J.; Foster, K. L.; Jungwirth, P.; Tobias, D. J.; Gerber, R. B.; Dabdub, D.; Finlayson-Pitts, B. J. *Science* 2000, 288, 301–306
- [17] Laskin, A.; Gaspar, D. J.; Wang, W.; Hunt, S. W.; Cowin, J. P.; Colson, S. D.; Finlayson-Pitts, B. J. *Science* 2003, 301, 340–344
- [18] Kim, J.; Levitsky, I. A.; McQuade, D. T.; Swager, T. M. *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 7710–7718
- [19] Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids //J. Amer. Chem. Soc, 1917, Vol. 39, P. 1848.
- [20] K.B.Blodgett, *J. Am. Chem. Soc.*, 1935, v.57 p.1007

- [21] Paczesny, J.; Sozański, K.; Dziecielewski, I.; Żywociński, A.; Hołyst, R. Formation of Net-Like Patterns of Gold Nanoparticles in Liquid Crystal Matrix at the Air–Water Interface. *J. Nanopart. Res.* 2012, 14, 826–837
- [22] Crawford, N. F.; Leblanc, R. M. CdSe and CdSe(ZnS) Quantum Dots in 2D: A Langmuir Monolayer Approach. *Coord. Chem. Rev.* 2014, 263–264, 13–24
- [23] Giancane, G.; Bettini, S.; Valli, L. State of Art in the Preparation, Characterisation and Applications of Langmuir–Blodgett Films of Carbon Nanotubes. *Colloids Surf., A* 2010, 354, 81–90
- [24] Guntupalli, R.; Sorokulova, I.; Long, R.; Olsen, E.; Neely, W.; Vodyanoy, V. Phage Langmuir Monolayers and Langmuir–Blodgett Films. *Colloids Surf., B* 2011, 82, 182–189
- [25] Ziolo, R. F.; Giannelis, E. P.; Weinstein, B.; O’Horo, M. P.; Ganguly, B. N.; Mehrotra, V.; Russell, M. W.; Huffman, D. R. *Science* 1992, 257, 219
- [26] Gupta, A. K.; Gupta, M. *Biomaterials* 2005, 26, 3995
- [27] Tsang, S. C.; Caps, V.; Paraskevas, I.; Chadwick, D.; Thompsett, D. *Angew. Chem.* 2004, 116, 5763.
- [28] Lu, A.-H.; Schmidt, W.; Matoussevitch, N.; Bonnermann, H.; Spliethoff, B.; Tesche, B.; Bill, E.; Kiefer, W.; Schuth, F. *Angew. Chem.* 2004, 116, 4403
- [29] Leslie-Pelecky, D. L.; Rieke, R. D. *Chem. Mater.* 1996, 8, 1770–1783.
- [30] Poddar, P.; Telem-Shafir, T.; Fried, T.; Markovich, G. *Phys. Rev. B* 2002, 66, 060403
- [31] Legrand, J.; Petit, C.; Bazin, D.; Pileni, M. P. *Appl. Surf. Sci.* 2000, 164, 186
- [32] Hong, Y.-K.; Kim, H.; Lee, G.; Kim, W.; Park, J.; Cheon, J.; Koo, J.-Y. *Appl. Phys. Lett.* 2002, 80, 844
- [33] Aleksandrovic, V.; Greshnykh, D.; Randjelovic, I.; Fréomdsdorf, A.; Kornowski, A.; Roth, S. V.; Klinke, C.; Weller, H. *ACS Nano* 2008, 2(6), 1123–1130.
- [34] Fried, T.; Shemer, G.; Markovich, G. *Adv. Mater.* 2001, 13, 1158–1161.
- [35] Telem-Sharif, T.; Markovich, G. *J. Chem. Phys.* 2005, 123, 204745
- [36] Shipway, A. N.; Katz, E.; Willner, I. Nanoparticle Arrays on Surfaces for Electronic, Optical, and Sensor Applications. *ChemPhysChem* 2000, 1, 18–52.
- [37] Collier, C. P.; Vossmeier, T.; Heath, J. R. Nanocrystal Superlattices. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1998, 49, 371–404.
- [38] Beecher, P.; Quinn, A. J.; Shevchenko, E. V.; Weller, H.; Redmond, G. Charge Transport in Weakly Coupled CoPt₃Nanocrystal Assemblies. *J. Phys. Chem. B* 2004, 108, 9564–9567
- [39] Krasteva, N.; Fogel, Y.; Bauer, R. E.; Mullen, K.; Joseph, Y.; Matsuzawa, N.; Yasuda, A.; Vossmeier, T. Vapor Sorption and Electrical Response of Au-Nanoparticle-Dendrimer Composites. *Adv. Funct. Mater.* 2007, 17, 881–888
- [40] Adams, D. M.; Brus, L.; Chidsey, C. E. D.; Creager, S.; Creutz, C.; Kagan, C. R.; Kamat, P. V.; Lieberman, M.; Lindsay, S.; Marcus, R. A. Charge Transfer on the Nanoscale: Current Status. *J. Phys. Chem. B* 2003, 107, 6668–6697.

- [41] Schmid, G. Nanoclusters—Building Blocks for Future Nanoelectronic Devices. *Adv. Eng. Mater.* 2001, *3*, 737–743.
- [42] Feldheim, D. L.; Keating, C. D. Self-Assembly of Single Electron Transistors and Related Devices. *Chem. Soc. Rev.* 1998, *27*, 1–12
- [43] Tanaka, H.; Mitsuishi, M.; Miyashita, T. Tailored-Control of Gold Nanoparticle Adsorption Onto Polymer Nanosheets. *Langmuir* 2003, *19*, 3103–3105
- [44] Guo, Q. J.; Teng, X. W.; Yang, H. Fabrication of Magnetic FePt Patterns from Langmuir-Blodgett Films of Platinum-Iron Oxide Core-Shell Nanoparticles. *Adv. Mater.* 2004, *16*, 1337–1341
- [45] Park, J. I.; Lee, W. R.; Bae, S. S.; Kim, Y. J.; Yoo, K. H.; Cheon, J.; Kim, S. Langmuir Monolayers of Co Nanoparticles and Their Patterning by Microcontact Printing. *J. Phys. Chem. B* 2005, *109*, 13119–13123
- [46] Guo, Q.; Teng, X.; Rahman, S.; Yang, H. Patterned Langmuir-Blodgett Films of Monodisperse Nanoparticles of Iron Oxide Using Soft Lithography. *J. Am. Chem. Soc.* 2003, *125*, 630–631
- [47] Lee, D. K.; Kim, Y. H.; Kim, C. W.; Cha, H. G.; Kang, Y. S. Vast Magnetic Monolayer Film with Surfactant-Stabilized Fe₃O₄ Nanoparticles Using Langmuir-Blodgett Technique. *J. Phys. Chem. B* 2007, *111*, 9288–9293.
- [48] Lee, D. K.; Kim, Y. H.; Kang, Y. S.; Stroeve, P. Preparation of a Vast CoFe₂O₄ Magnetic Monolayer by Langmuir-Blodgett Technique. *J. Phys. Chem. B* 2005, *109*, 14939–14944
- [49] Lee, D. K.; Kang, Y. S.; Lee, C. S.; Stroeve, P. Structure and Characterization of Nanocomposite Langmuir-Blodgett Films of Poly(maleic monoester)/Fe₃O₄ Nanoparticle Complexes. *J. Phys. Chem. B* 2002, *106*, 7267–7271.
- [50] Kang, Y. S.; Lee, D. K.; Lee, C. S.; Stroeve, P. *In Situ* Observation of Domain Structure in Monolayers of Arachidic Acid/g-Fe₂O₃ Nanoparticle Complexes at the Air/Water Interface. *J. Phys. Chem. B* 2002, *106*, 9341–9346
- [51] Jaiswal, A.; Singh, R. A. Thin Solid Films 2001, *394*, 158–162
- [52] Ohba, M.; Maruono, N.; Okawa, H.; Enoki, T.; Latour, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* 1994, *116*, 11566.
- [53] Miyasaka, H.; Matsumoto, N.; Okawa, H.; Re, N.; Gallo, E.; Floriani, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* 1995, *34*, 1446.
- [54] Herren, F.; Fischer, P.; Ludi, A.; Hälg, W. *Inorg. Chem.* 1980, *19*, 956.
- [55] Ferlay, S.; Mallah, T.; Ouahes, R.; Veillet, P.; Verdager, M. *Nature* 1995, *378*, 701.
- [56] Sato, O.; Iyoda, T.; Fujishima, A.; Hashimoto, K. *Science* 1996, *272*, 704.
- [57] Ohkoshi, S.; Hashimoto, K. *J. Am. Chem. Soc.* 1999, *121*, 10591.

- [58] Wijekoon, W. M. K. P.; Park, C.-K.; Prasad, P. N. Secondharmonic generation of Langmuir-Blodgett monolayers of indodicarbocyanine and hemicyanine dyes and stilbazium salts. Proc. SPIE 1994, 2285, 254–265
- [59] Ledoux, I.; Josse, D.; Fremaux, P.; Piel, J.-P.; Post, G.; ZYSS, J.; McLean, T.; Hann, R. A.; Gordon, P. F.; Allen, S. Second Harmonic Generation In Alternate Non-Linear Langmuir-Blodgett Films. Thin Solid Films 1988, 160, 217–230.
- [60] А.Н. Жуков, Т.А. Кузьмина, Ю.М. Чернобережский, А.И. Янклович // авт. свид. №315631

Приложение

No.	2-theta(deg)	d(ang.)	Chemical formula	Rel. int. I(a.u.)
1	17.360(10)	5.927(3)	Co ₃ (Fe(CN) ₆) ₂	8.62
2	20.0874(15)	5.1290(4)	Co ₃ (Fe(CN) ₆) ₂	100.00
3	28.540(4)	3.6289(5)	Co ₃ (Fe(CN) ₆) ₂	42.03
4	33.60(4)	3.095(4)	Co ₃ (Fe(CN) ₆) ₂	3.29
5	35.19(5)	2.959(4)	Co ₃ (Fe(CN) ₆) ₂	3.81
6	40.789(6)	2.5669(4)	Co ₃ (Fe(CN) ₆) ₂	29.92
7	45.819(10)	2.2979(5)	Co ₃ (Fe(CN) ₆) ₂	17.09
8	50.55(5)	2.095(2)	Co ₃ (Fe(CN) ₆) ₂	5.04
9	53.89(8)	1.974(3)	Co ₃ (Fe(CN) ₆) ₂	1.33
10	59.07(4)	1.8145(10)	Co ₃ (Fe(CN) ₆) ₂	8.07
11	62.09(9)	1.735(2)	Co ₃ (Fe(CN) ₆) ₂	1.01
12	62.97(4)	1.7127(10)	Co ₃ (Fe(CN) ₆) ₂	6.25
13	66.77(3)	1.6256(7)	Co ₃ (Fe(CN) ₆) ₂	4.94
14	70.61(7)	1.5478(12)	Co ₃ (Fe(CN) ₆) ₂	0.93
15	77.75(3)	1.4252(5)	Co ₃ (Fe(CN) ₆) ₂	2.29

Phase name	Formula	Space group	Phase reg. detail	DB card number
cobalt hexacyanoferrate	Co ₃ (Fe(CN) ₆) ₂	225 : Fm-3m	ICDD (PDF-2/Release 2011 RDB)	01-077-1161